This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 773

RKELEY
BRARY
VERSITY OF
ALIFORNIA

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME V

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1886

miques reconnaissables, soit par la forme caractéristique de leurs cristaux sous le microscope, soit par la formation de précipités d'une couleur intense;

c. que l'espace de temps, nécessaire à la formation de cristaux distincts pendant une lente évaporation, soit aussi court que possible;

d. que tous les phénomènes observés, soient d'une clarté, d'une simplicité et d'une netteté telle que des personnes peu exercées puissent s'en servir avec succès.

Ainsi il faudrait en général chercher à appliquer des réactifs ayant un poids moléculaire élevé; de même on ferait bien de préférer les réactifs qui provoquent la formation de sels doubles, à ceux qui ne mènent qu'à la naissance de sels simples également solubles; enfin l'on comprend que la formation des sels contenant de l'eau de cristallisation aurait toujours quelque avantage sur celle des sels anhydres.

La méthode que je propose dans les paragraphes suivants se base sur la transformation des silicates en sulfates; elle a une très grande analogie avec les méthodes ordinaires, usitées dans l'analyse qualitative. La sûreté des résultats obtenus, l'exécution rapide des réactions et les dimensions modestes des appareils nécessaires ne laissent rien à désirer.

§ 1. PRÉPARATION DE LA MATIÈRE MINÉRALE À EXAMINER.

1°. Lorsqu'on a à sa disposition des quantités assez volumineuses de la matière pierreuse, des échantillons pétrographiques ou plusieurs tessons d'une matière de même provenance, il est souvent avantageux d'en séparer, par le marteau, des éclats très-minces, et d'isoler de ces fragments au moyen d'une pince les particules d'une espèce minérale homogène. Je me sers de cette méthode, quand les cristaux intégrants ont une dimension linéaire de 1.5 m.m On se convainc par l'inspection à la loupe qu'on a affaire à des parcelles d'une structure, d'une couleur et d'un éclat identiques, et en cas de besoin on débarrasse la matière d'une

trace adhérente de fer, par un traitement à l'eau régale.

2°. Les roches microcristallines doivent être broyées tant bien que mal dans un mortier d'Abich ou, à défaut de ce dernier, sur une petite enclume, après les avoir enveloppées d'un morceau de papier. Après avoir éloigné la poussière, en passant la substance par un tamis très fin ou en soufflant sur le minéral broyé, on cherche à isoler sous la loupe, ou sous un microscope à faible grossissement, au moyen d'une aiguille à préparer, ou d'une pincette, une parcelle homogène de la substance à étudier. Afin de faciliter l'adhérence de cette dernière à l'aiguille, on humecte celle-ci de temps en temps avec un peu de glycérine. Enfin on plonge la pointe de l'aiguille dans une goutte d'eau, et on détache ainsi la parcelle du minéral.

3°. Afin de faciliter la décompositon du minéral par les agents chimiques, on le réduit en poudre très tenue, et pour éviter les pertes, on couvre les parcelles d'un petit morceau de papier avant de les broyer dans un mortier d'agate. On éloigne le papier au moyen d'un couteau à lame de corne ou d'acier; mais jamais on ne se sert à cet effet d'un couteau ou d'une spatule en verre, en porcelaine ou en os. Le couteau en acier peut aussi servir à rassembler la fine poudre adhérant au mortier et au pilon.

§ 2. DISSOLUTION ET ATTAQUE DES MINÉRAUX.

Pour dissoudre la poudre du minéral, on se sert de l'acide fluorhydrique fumant (2—3 c.gr. d'acide sur 0,5 mgr. de matière) ou du fluorure ammonique avec de l'acide chlorhydrique. Il est nécessaire de s'assurer de l'absence du sodium, du calcium et de l'aluminium dans l'acide fluorhydrique en évaporant à sec 1 c.c. d'acide de commerce avec quelques centigrammes d'acide sulfurique, et en faisant l'analyse qualitative du résidu. Si l'acide est impur, il peut cependant très-bien servir à la préparation du fluorure ammonique. L'acide fluorhydrique de commerce laisse toujours

un résidu à l'évaporation, même s'il ne contient aucun sel dissous; ce résidu, coloré en brun, se charbonne par l'action de l'acide sulfurique; il provient des flacons en gutta-percha, dans lesquels l'acide est conservé et transporté.

Si l'on est trop gêné par ce résidu, qui sous le microscope se manifeste par la présence de flocons brun-noirâtre, on peut se servir du fluorure ammonique additionné d'acide chlorhydrique [1]). Ce mélange n'a pas l'action énergique de l'acide fluorhydrique fumant et l'on doit avoir soin, dans la recherche du potassium, de porter la température au rouge après l'évaporation.

L'attaque par l'acide fluorhydrique se fait dans des capsules hémisphériques en platine ayant 1 cm. de diamètre [2]),

---

1) Du reste on éprouve les mêmes désagréments quand il s'agit de conserver les deux réactifs. On ne peut se servir, à cet effet, que de vases en platine ou en gutta-percha. Les flacons en gutta-percha d'un volume assez considérable qui servent à transporter l'acide sont très incommodes, quand il s'agit de l'emploi de quelques centigrammes de matière; les flacons, qui satisfont au but proposé ont un volume qui ne dépasse pas 30 c. c.; dans le bouchon en gutta-percha on a soudé nne petite cuiller, un fil en gutta-percha ou un fil de platine dont le bout libre est tourné en tire-bouchon; celui-ci a un diamètre d'environ 3 mm. et sert en guise de pipette. Il n'est pas facile de se procurer de tels flacons et encore moins de se les fabriquer au laboratoire. On peut se procurer sans peine des vases en gutta-percha coniques pour la conservation du fluorure ammonique, en pressant des rondelles de la matière entre deux creusets en porcelaine de même forme. A cet effet on amollit les rondelles dans l'eau chaude et on enduit d'huile les surfaces des creusets qui sont en contact avec la matière. On forme le couvercle de la même manière entre deux couvercles de creusets en porcelaine, dont l'un est privé de son anse.

2) Ces capsules d'une qualité supérieure sont fabriquées par la „Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt" à Francfort (ci-devant H. Rössler). Afin de pouvoir exécuter le nettoyage de ces petits instruments, on fait creuser au tour dans un morceau de bois dur (par exemple dans une boite) des cavités qui s'adaptent à la forme des capsules; on arrive également au but en faisant de petits moules en plâtre et en imprégnant ceux-ci d'une solution alcoolique de laque en écailles. Ces moules, tout en servant de supports aux capsules, permettent de les nettoyer dûment sans les endommager. Quant aux couvercles concaves pour la sublimation on peut se les procurer en donnant par le battage la forme requise à de

comme elles s'employent dans les expériences au chalumeau.

On commence par transporter dans la capsule quelques gouttes d'acide fluorhydrique, ou de fluorure ammonique et d'acide chlorhydrique, puis on y ajoute la poudre du minéral. On évapore à une chaleur modérée, on ajoute au besoin encore un peu du réactif et l'on évapore de nouveau.

On ajoute au résidu sec, consistant en fluorures, de l'acide sulfurique dilué, en telle quantité, que des vapeurs abondantes d'acide concentré se développent pendant l'évaporation prolongée. Cette opération surtout doit être faite avec soin pour qu'il ne reste pas de fluosilicate et de fluoaluminate inattaqués.

On fera bien de ne pas chasser totalement l'acide sulfurique; un petit excès de cette substance favorise beaucoup la dissolution des sels dans l'eau et dans quelques cas spéciaux la formation de cristaux; il prévient en même temps le desséchement gênant des gouttes étendues, pendant l'examen à l'aide du microscope [1]).

Ainsi, en cas de besoin, il faudrait y ajouter encore un petit peu d'acide sulfurique et chauffer de nouveau, jusqu'à développement de vapeurs épaisses, avant de procéder au traitement par l'eau bouillante.

Enfin on remplit la capsule à moitié d'eau et l'on évapore le contenu en faisant bouillir doucement jusqu'à ce qu'il ne reste que 1 centigramme de solution pour 0.1 mgr. de minéral.

---

minces lames de platine auparavant chauffées au rouge. A cet effet on se sert d'un morceau de plomb comme support ou étau, et d'un pilon comme on en emploie dans la confection des cupelles de Plattner.

1) Si l'on veut conserver pendant quelque temps des objets préparés, on peut empêcher l'évaporation en ajoutant un peu de glycérine et en couvrant la masse d'un couvre-objet, qu'on adapte au moyen d'un vernis asphaltique assez épais. Si l'évaporation a été poussée trop loin, on y remédie en passant l'haleine sur la masse desséchée ou en ajoutant une goutte minime d'eau, qu'on suspend à un petit crochet en platine, comme nous le décrirons au paragraphe 4.

§ 3. RECHERCHE DU CALCIUM.

On fait monter la solution des sulfates dans un tube capillaire de 0.2 mm. de diamètre intérieur, qui sert de pipette. En soufflant avec précaution dans le bout du tube, on peut transporter sur une plaque en verre bien nettoyée, des gouttelettes ayant un diamètre de 2—3 mm. Le tube capillaire permet de diviser en plusieurs portions la matière servant à l'examen, même si elle ne pèse pas plus de 0.1 mgr. On peut aussi y conserver pendant un temps indéfini les solutions préparées [1]).

La plaque de verre portant la goutte est placée sans couvre-objet sous le microscope à grossissement de 150—200 fois. Je préfère opérer sans couvre-objet, et je protège l'objectif par une mince lame de mica, fixée au moyen d'un peu de glycérine, parce que l'évaporation de la goutte m'a quelquefois rendu de véritables services, et que l'action des réactifs est beaucoup plus rapide et plus égale, que quand on se sert d'un couvre-objet.

Si le minéral attaqué contient du calcium en quantité sensible, on voit immédiatement ou dans l'espace d'une ou de deux minutes des cristaux de gypse de la forme assez connue ∞ P. P. ∞ P. ∞, gisant d'ordinaire sur la face du clinopinacoïde (Fig. 3). Si la quantité du calcium est considérable, on voit le champ du microscope se remplir de prismes rudimentaires courts, caractéristiques pour le gypse; entre ces cristaux se forment peu à peu des aiguilles tenues se groupant souvent en rosettes irrégulières. La dimension transversale de ces cristaux est encore plus petite, quand les solutions contiennent beaucoup d'acide chlorhydrique.

Plus tard on voit apparaître des cristaux plus grands sur

---

1) Si on laisse un tube capillaire pendant quelques heures dans une position verticale la solution s'éclaircit totalement. A cet effet on le fixe sur un support au moyen d'un peu de cire.

la marge de la goutte, dont on peut mesurer les angles et parmi lesquels on trouve parfois des mâcles en fer de lance. Les cristaux de gypse ont d'ordinaire une longueur de 60 microns sur une largeur de 6 microns.

Rarement on se trouvera dans la nécessité de hâter la formation des cristaux par l'alcool. En cas de besoin, on laisse séjourner pendant quelques minutes la plaque dans une boîte en carton dont on a humecté le fond avec quelques gouttes d'alcool. Les cristaux qu'on obtient de cette manière ressemblent à ceux qui se forment dans une solution chlorhydrique, après l'addition de l'acide sulfurique.

Dans la plupart des cas, on arrive au but par l'évaporation; une fois j'obtins après quelque temps d'attente, sans l'aide de l'alcool, des cristaux d'une solution ne contenant que 0.3 p. mille de chaux.

La sensibilité de la réaction est assez satisfaisante; en effet, on peut encore déceler la présence de 0.0005 mgr. de chaux. Cette sensibilité est portée au quadruple à l'aide de l'alcool; mais comme je l'ai déjà remarqué, aux dépens de la grandeur et de la netteté de forme des cristaux. Des expériences avec les réactifs usités, comme l'oxalate ammonique, l'acide oxalique et le carbonate ammonique n'aboutirent pas. Les cristaux de l'oxalate et du carbonate sont trop exigus et trop confus, à moins qu'on ne puisse vouer à l'expérience un temps démesurément long.

§ 4. RECHERCHE DU POTASSIUM.

Pour la recherche du potassium on ajoute un peu d'acide chloroplatinique à la goutte dans laquelle on a cherché des cristaux de gypse. A cet effet on se sert d'un petit crochet en fil de platine soudé à une baguette en verre (des oeillets ne se prêtent pas si bien au but proposé, parcequ'il est difficile de les nettoyer entièrement); on suspend une goutte du réactif à son extrémité et on la fait couler au milieu de la liqueur à essayer. Les cristaux de chloroplatinate potas-

sique se forment alors dans l'espace de quelques minutes, par préférence à la marge de la goutte; on emploie cet intervalle pour préparer la recherche du sodium et de l'aluminium. Dans le cas où les cristaux tardaient à apparaître, on pourrait y subvenir en employant l'alcool, comme nous l'avons décrit au paragraphe 3.

Le chloroplatinate potassique forme des octaèdres jaune-pâle, très accentués quant à la forme cristalline et ayant un pouvoir réfringent assez considérable. Leur dimension varie de 10 à 30 microns. Les solutions concentrées fournissent ordinairement un amas de petits cristaux qui souvent se réunissent en mâcles répétées, imitant les feuilles de trèfle (Fig. 4). Dans les solutions de chlorures, les cristaux se forment plus facilement et prennent des dimensions moindres que dans les solutions de sulfates. Un grand excès d'acide sulfurique entrave leur formation.

L'acide chloroplatinique nous fournit, pour la recherche du potassium un réactif microchimique, qui ne laisse rien à désirer. La réaction est sûre, facile à observer, et comme la présence du césium et du rubidium est très rare, elle est très caractéristique et très sensible. Elle permet de déceler 0.0006 mgr. d'oxyde de potassium. L'acide hydrofluosilicique agit moins rapidement et le fluosilicate potassique est beaucoup plus difficile à reconnaître que le chloroplatinate nommé.

L'action de l'acide phosphomolybdique et du phosphomolybdate sodique est encore plus lente que celle de l'acide hydrofluosilicique; la séparation du sel potassique d'une solution contenant 2 p.c. de sulfate potassique ne commence que lorsque la marge de la goutte tend à devenir sèche. Du reste les cristaux ressemblent au chloroplatinate potassique tant pour la grandeur que pour la couleur; les cristaux octaédriques des deux combinaisons sont semblables à s'y méprendre; on observe les mêmes agrégats en forme de feuille de trèfle chez les deux espèces; cependant la forme ordinaire du phosphomolybdate potassique est le dodecaèdre rhomboïdal.

Le sulfate céreux ajouté aux solutions du sulfate potassique forme un sel double, aussi promptement que l'acide chloroplatinique, mais ni si bien caractérisé par sa forme, ni par sa couleur. Je reviendrai sur ce sel double dans le paragraphe suivant.

§ 5. RECHERCHE DU SODIUM.

La recherche du sodium surtout offre de grandes difficultés. J'ai longtemps cherché à trouver un réactif propre à révéler la présence de ce métal; à la fin j'ai fixé mon choix sur le sulfate céreux. Ce sel indique, comme l'acide hydrofluosilicique, la potasse aussi bien que la soude. Mais tandis que cet acide (réactif de M. Boricky) est plus propre à indiquer la présence du potassium que celle du sodium, il en est tout autre avec le sulfate céreux. En effet, le sel double sodique apparaît longtemps avant le composé potassique. Les sels doubles d'ammonium et de lithium sont beaucoup plus solubles; cette propriété appartient encore à un plus haut degré aux sels doubles, calcique et magnésique, qui d'ailleurs forment des cristaux d'une structure totalement différente. Le sulfate cérique jaune ne donna aucun résultat satisfaisant.

On emploie le sulfate céreux en solution concentrée et l'on place une goutte de ce réactif à une distance d'environ 5 mm. de la goutte à essayer. On fait communiquer entre elles les deux solutions en les réunissant au moyen d'un fil en verre; peu à peu on voit se former dans la solution du sulfate céreux des faisceaux de cristaux imitant la desmine, qui ne sont autre chose que le sulfate céreux; sur la marge au contraire se forme, surtout si la quantité de sel sodique est un peu considérable, une zone trouble et confuse, colorée en brun et provenant du sel double sodique. En cas de présence de potassium on voit apparaître au milieu de la zone décrite une autre de couleur grisâtre, grenue, formée de sel double potassique.

On s'assure facilement, en portant le grossissement du microscope jusqu'à 600 fois et davantage, que ces parties troubles consistent en grumeaux blanchâtres, transparents, très petits, ayant à peine un diamètre de 2 microns (le sel sodique) et en des sphéroïdes plus grands, ayant un diamètre de 5—8 microns (le sel potassique). Ces derniers ont quelque ressemblance avec les grains de fécule.

Dans les solutions neutres qui contiennent moins de 1 p.c. de sulfate alcalin, ainsi que dans les solutions acides, ces phénomènes ne se montrent pas si distinctement. En mettant le réactif immédiatement à côté de la goutte à essayer, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, des cristaux sphériques ou, dans des conditions favorables, des rhombes tronqués, à six ou à huit pans. Ces deux formes appartiennent au sulfate céroso-potassique. Quant au sel sodique correspondant, il se présente sous la forme de prismes courts, taillés en biseau (longueur 3—5 microns), qui ont beaucoup de ressemblance avec de petites navicelles (Fig. 5 et 6).

Les cristaux isolés du sulfate céreux ont le même habitus que le sel cérososodique, mais des dimensions 5 à 6 fois plus grandes.

Dans les solutions qui ne contiennent que peu de potassium et de sodium, un grand excès d'acide sulfurique peut empêcher entièrement la formation des sels doubles nommés; dans ce cas, on voit apparaître des cristaux sphériques, radiés, qui sont probablement formés d'un sulfate céreux acide [1]). L'addition de l'acétate magnésique ou cuivrique provoque alors la réaction; mais il vaut mieux avoir soin, quand on attaque le minéral, que l'acide sulfurique soit chassé presque totalement. On peut se servir du sulfate

---

1) Un excès d'acide nuit moins dans la recherche du potassium que dans celle du sodium; on peut donc, dans les solutions acides, trouver la potasse avant la soude, ou bien la première base exclusivement, même quand la liqueur contient beaucoup de soude.

céreux comme réactif préalable pour la recherche des deux alcalis; dans les cas douteux on fait réagir ensuite sur la même goutte, d'abord l'acide chloroplatinique et puis l'acide hydrofluosilicique.

J'aime beaucoup faire l'expérience de contrôle avec l'acide chloroplatinique; l'emploi de l'acide hydrofluosilicique dans la recherche du sodium au contraire n'est pour moi qu'un pis aller, parce que je ne puis être sûr que l'alcali ne provient pas du verre que, dans les cas où j'ai opéré sur des plaques de verre vernies, et où la formation du précipité se fait promptement et en abondance; remarquons en outre que la réaction n'est pas très sensible. Dans une solution qui contenait $^1/_2$ p.c. de sulfate sodique, le sulfate céreux provoqua la formation du sel double après deux minutes; dans une solution à 0.15 p.c. de sulfate sodique, le réactif montra son effet après cinq minutes, tandis que l'acide hydrofluosilicique ne donna que de faibles indices d'un précipité de sel sodique dans une goutte de la même liqueur après un espace de 20 minutes. En opérant avec une solution contenant 0.05 p.c. de sel de Glauber, je pouvais encore observer la formation du sulfate double après 10 minutes; l'acide hydrofluosilicique n'y produisait aucun effet, même après une demi-heure d'attente. Dans les solutions extrêmement diluées, on peut accélérer la réaction avec le sulfate céreux, par un chauffage modéré. On peut souvent contrôler le résultat par la coloration de la flamme ou même se passer tout-à-fait de la recherche du sodium par la voie humide.

Les sulfates lanthanique et didymique donnent, avec les sels alcalins, les mêmes réactions que le sulfate céreux; mais celles-ci sont moins sensibles. On comprend donc qu'on peut très bien, au lieu de sulfate céreux pur, se servir du mélange connu sous le nom de sulfate céritique [1]).

---

1) On prépare ce mélange en évaporant la cérite avec des parties égales

Des expériences avec l'acide oxalique, l'oxalate ammonique et l'antimoniate potassique ne donnèrent pas de résultat satisfaisant. Les deux premiers réactifs sont trop insensibles, le troisième donne avec les sels calciques et magnésiques des précipités épais, pulvérulents, qui troublent la goutte entière et cachent ainsi l'effet du réactif sur le sel sodique qui s'accomplit plus tard. Le réactif de M. Streng (acétate d'uranyle) donne des tétraèdres magnifiques, jaune soufre. Malheureusement la réaction manque de sensibilité. Elle est moins sensible que celle de l'acide hydrofluosilicique; en outre elle est entravée par la moindre quantité d'acide sulfurique libre.

§ 6. RECHERCHE DU LITHIUM.

Le lithium est facile à trouver dans les solutions de son sulfate, pourvu qu'on ait éliminé aussi complétement que possible le gypse, selon la méthode indiquée dans la note au paragraphe 8. On précipite le lithium sous forme de carbonate; les cristaux très nets de ce sel, à section rectangulaire et apparemment clinorhombiques ont une longueur d'environ 50—75 microns (Fig. 7).

On serait tenté de les confondre avec le gypse et avec les sels doubles formés par la combinaison du carbonate magnésique avec les carbonates alcalins; mais le sel lithique se distingue du cel calcique nommé, par l'occurrence presque constante de formes rectangulaires, et par la solubilité dans l'acide sulfurique dilué; quant aux sels doubles du magnésium, ils ne se forment qu'en présence d'un excès de carbonate alcalin, tandis que la proportion relative du sulfate lithique et du carbonate potassique n'a aucune influence sur la formation du carbonate lithique.

---

d'acide sulfurique et d'eau et en chauffant au rouge-faible. On répartit la masse dans 4 parties d'eau froide, on filtre et on fait bouillir la liqueur; il se précipite du sulfate céritique, privé d'une partie de son eau de cristallisation; on chauffe cette matière jusqu'à ce qu'elle soit anhydre et on la dissout sous forme de poudre fine dans l'eau froide.

Dans les solutions magnésiques, pourvu qu'on n'ait pas exagéré la dose du carbonate alcalin, on ne voit apparaître les cristaux prismatiques du sel double que dans le voisinage immédiat du réactif, et ceux-ci n'ont qu'une existence passagère, puisqu'ils se décomposent bientôt en formant de petits grains de carbonate magnésique. La présence de l'acide phosphorique entrave la recherche du lithium sous forme de carbonate; en effet l'addition d'une solution de phosphate mène à la destruction du carbonate lithique déjà formé.

§ 7. RECHERCHE DU BARYUM ET DU STRONTIUM.

Le baryum et le strontium se trouvent sous forme de sulfates dans le sédiment qu'on a laissé dans la capsule en platine après avoir enlevé la solution aqueuse des sulfates; ce sédiment contient encore du gypse quand la proportion de calcium dans le minéral est assez forte; chauffé avec de l'acide sulfurique concentré il se dissout, et la liqueur acide abandonne bientôt, par le refroidissement et par l'absorption de vapeur d'eau, du sel barytique sous forme de petits cristaux croisés, lentilliformes, ayant une longueur de 5—12 microns (Fig. 8). Le sulfate strontique apparaît plus tard. Au début il se forme des faisceaux confus d'aiguilles fines, analogues à ceux qu'on observe chez le gypse, quand il se sépare rapidement dans une solution acide; peu à peu on voit apparaître des cristaux croisés, dont les plus petits pourraient être confondus avec ceux que donne le sulfate barytique, tandis que les individus les plus nets sont assez faciles à reconnaître, puisqu'ils ont des dimensions beaucoup plus grandes (20—30 microns de largeur sur 30—45 microns de longueur) et une structure assez compliquée (Fig. 9). A la fin il se forme des rhombes, ordinairement un peu troubles et effilés aux angles (ils naissent par le remplissage des cristaux croisés); parfois ces derniers se réunissent en mâcles qui s'enchevêtrent en forme de croix [1]) (Fig. 9).

---

1) Le sulfate de plomb se sépare de même d'une solution dans l'acide

Le gypse qui se dissout, se sépare encore plus tard, d'abord sous la forme d'aiguilles réunies en faisceaux ou en rosettes, et ensuite avec sa figure ordinaire.

§ 8. RECHERCHE DU MAGNÉSIUM.

Pour la recherche du magnésium, le phosphate sodique en solution ammoniacale nous offre un réactif précieux. Les cristaux de phosphate ammonicomagnésique ont une forme si nettement accusée, et si caractéristique par leur hémimorphisme, et les produits cristallins rudimentaires ont une structure si particulière par suite de cette hémimorphie, que le choix de ce sel comme réactif dans les recherches microscopiques n'étonnera personne.

De nombreuses expériences m'ont appris que l'hydrophosphate sodico-ammonique (sel de phosphore) solide donne les résultats les plus saillants. La goutte à essayer, qui a déjà servi à la recherche des alcalis ou de l'alumine, est sursaturée par l'ammoniaque; à une distance d'environ 1 cm. on dépose une gouttelette d'eau dans laquelle on met un grain de sel de phosphore; ensuite on établit une communication entre les deux liquides au moyen d'un fil de verre. Dans cette expérience, la distance entre les deux gouttes a une influence prépondérante sur la formation de cristaux bien définis; si la solution contient 1 p.c. de magnésium ou au delà, il ne se formera, longtemps après que les liquides se sont mélangés, que des rudiments cristallins fourchus, ayant une longueur d'environ 60 microns au maximum (Fig. 10*a*); ce sont des mâcles hémimorphes, mal définis. On ne voit apparaître de cristaux hémimorphes bien définis (Fig. 10*b*), longs de 10—20 microns, que dans les solutions très étendues; ces cristaux cependant se font longtemps attendre si le canal de communication est très étroit et très long. Dans

---

sulfurique en mâcles croisés. Ils ont la même grosseur que le sulfate barytique, (5—12 microns) mais l'habitus des cristaux de sulfate strontique décrits en dernier lieu (croix de Malthe à centre clair).

ce cas on peut accélérer le courant des masses liquides en mettant un second fil de verre à côté du premier. Si l'on sait d'avance que la solution à examiner ne peut contenir qu'environ $^1/_2$ p.c. au plus de magnésium, on peut simplifier la manière d'agir en portant sur la marge de la goutte une parcelle de sel de phosphore d'environ $^1/_3$ de milligramme.

Le fer et le manganèse qui donnent des composés analogues à celui du magnésium, ne peuvent donner lieu à aucune méprise, si, après avoir ajouté l'ammoniaque, on laisse écouler quelques minutes — intervalle nécessaire pour l'oxydation des sels ferreux et manganeux — avant d'opérer avec le phosphate ammonico-sodique.

Parfois on ne voit pas apparaître le phosphate magnésico-ammonique, ou l'on n'en remarque que de vagues indices; cela provient du manque de sels ammoniques dans la solution; c'est pourquoi je recommande d'ajouter toujours un peu d'acide chlorhydrique ou de chlorure ammonique à la liqueur avant de sursaturer par l'ammoniaque [1]). La sensibilité de la réaction est très satisfaisante. Une solution contenant 0.15 p.c. de magnésie, fournit une cristallisation abondante dans l'espace de huit minutes. La recherche de 0.001 milligramme de cette base se fait encore sans peine.

§ 9. RECHERCHE DE L'ALUMINIUM.

J'ai eu autant de peine à trouver un réactif propre à indiquer la présence de l'aluminium, qu'à arriver à une méthode pour la recherche du sodium. Mais cette fois mes tentatives ont été couronnées d'un succès complet, et d'autant plus important, que la seule réaction au chalumeau pour la recherche de l'aluminium, celle avec le nitrate co-

1) Réciproquement cette réaction peut servir à déceler la présence de l'ammoniaque dans un liquide quelconque. On ajoute du phosphate sodique et de la potasse ou de la soude jusqu'à ce que la réaction soit alcaline; puis on ajoute une parcelle de kiesérite. On voit se former des flocons d'hydrate magnésique et, en cas de présence d'ammoniaque, les cristaux hémimorphes décrits. Le réactif de NESSLER ne donne que des flocons jaunes.

RLESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

balteux, ne permet en général qu'une application très restreinte, et perd encore beaucoup plus de son utilité quand il faut avoir recours au microscope.

Un réactif propre à déceler l'aluminium, mais qui se prête mieux à l'examen des surfaces polies qu'à celui des liquides préparés, c'est une solution alcoolique d'alizarine. On laisse agir ce liquide sur une solution d'alumine dans les alcalis et on sature l'excès d'alcali par la vapeur d'acide acétique. Dans cette expérience il vaut mieux se servir comme support d'une bande de papier à filtrer que d'une plaque en verre.

Pour l'examen des solutions préparées j'ai trouvé un excellent réactif dans le chlorure de césium, dont on porte une parcelle ou une gouttelette sur la marge de la goutte à essayer. Il suffit de toucher la surface du liquide avec le bout d'un fil de platine portant une petite quantité du sel liquéfié, pour voir apparaître aussitôt, à l'alentour de l'endroit touché, de gros cristaux limpides d'alun de césium, ayant un diamètre de 35—90 microns et présentant la forme ordinaire: l'octaèdre ou plus rarement la combinaison de l'octaèdre et du cube (Fig. 1*a*). Dans les solutions tant soit peu concentrées, la formation de dendrites, au lieu de cristaux isolés, est prépondérante (Fig. 1*b*); quand on les voit apparaître, il faut ajouter une gouttelette d'eau du côté diamétralement opposé à celui où l'on a déposé le réactif. Je ne puis pas recommander de dissoudre les dendrites par le chauffage; en effet, on obtient alors, par le refroidissement, des cristaux beaucoup plus petits et beaucoup moins nombreux que par la précipitation locale à la température ordinaire. Il faut aussi éviter un grand excès d'acide sulfurique. Dans les solutions faiblement acides, les cristaux d'alun se forment plus vite, et prennent des contours plus nets que dans une liqueur neutre. Un faible excès d'acide sulfurique favorise en outre la dissolution du sulfate aluminique, qui n'est que lentement attaqué par l'eau pure; un grand excès d'acide sulfurique au contraire, entrave et retarde la formation d'alun. Si l'on

a lieu de croire qu'on ait fait quelque faute à ce sujet, on peut y remédier en ajoutant un acétate, comme celui du sodium ou du cuivre.

La présence du fer, même en quantité abondante, ne cause point de difficulté, puisque l'alun ferrique cristallise difficilement. Dans quelques cas, où je croyais la formation de ce composé possible, j'ai répété des expériences de contrôle avec une goutte de la même liqueur, mais dans laquelle le sel ferrique avait été d'avance réduit par le zinc, sans cependant arriver à des résultats discordants.

La sensibilité de la réaction repose sur la faible solubilité de l'alun de césium, dont la masse consiste en grande partie d'eau; en effet, pour dissoudre 1 partie d'alun, il faut 200 parties d'eau. Un centième de milligramme d'alumine est plus que suffisant pour une réaction très distincte, pourvu qu'on ait atteint une concentration convenable de la solution.

§ 10. RECHERCHE DU FER ET DU MANGANÈSE.

Je ne crois pas qu'on se résoudra à chercher le fer sous le microscope; du reste la couleur du précipité fin, se coagulant en flocons, formé par le ferrocyanure potassique dans la solution des sels ferriques, est aussi intense à un grossissement de 200 fois, qu'à l'oeil nu.

La recherche du manganèse, reposant sur la formation de manganate, par la fusion avec le carbonate sodique au contact de l'air, offre un moyen si sûr et si caractéristique pour déceler les traces de ce métal, que la recherche sous le microscope me semble superflue.

§ 11. RECHERCHE DES MÉTALLOÏDES.

La recherche de quelques métalloïdes peut se faire par inversion des réactions que j'ai déjà décrites plus haut. (Soufre suivant (§ 9); phosphore suivant (§ 8).) Pour pouvoir constater le chlore, le fluor, le bore et le silicium, je me vis forcé de chercher des réactions spéciales.

§ 12. RECHERCHE DU SOUFRE.

Dans la recherche du soufre il s'agit en premier lieu de le transformer en sulfate alcalin soluble. Dans le cas où l'on ait affaire à des sulfures et à des sulfarséniates, on oxyde ceux-ci par la fusion avec un mélange de parties égales de carbonate de soude et de nitre; les sulfates insolubles sont fondus avec le carbonate alcalin pur.

Le produit obtenu est réduit en poudre grossière; on noie celle-ci dans une goutte d'eau et l'on ajoute une goutte d'un mélange de chlorure aluminique et d'acide chlorhydrique, auquel on a joint un peu de chlorure césique. On opère ensuite comme je l'ai indiqué ci-dessus (§ 9), et l'on trouve les premiers cristaux d'alun césique dans le voisinage du fil en verre.

§ 13. RECHERCHE DU PHOSPHORE (ET DE L'ARSÉNIC).

Les phosphates insolubles sont préparés de la même manière que les sulfates. On emploie, comme réactifs, une solution concentrée de chlorure ammonique et un grain de sulfate magnésique cristallisé (ou plutôt de kiesérite, qui se dissout plus lentement), et on suit pour le reste la méthode décrite ci-dessus (§ 8).

La méthode de préparation est la même pour les arséniures que pour les sulfures; celle qui sert à transformer les sulfates insolubles en sulfates alcalins s'applique de même aux arséniates insolubles. Les cristaux microscopiques et les rudiments cristallins de l'arséniate ammonico-magnésique ressemblent, à s'y méprendre, à ceux du phosphate correspondant. Des expériences entreprises dans le but de produire une coloration caractéristique à la surface des cristaux d'arséniate au moyen de l'hydrogène sulfuré et du nitrate argentique, ne donnèrent pas de résultat satisfaisant.

Quand il s'agit de chercher l'arsénic à côté du phosphore, on pourra exécuter la sublimation, en chauffant un mélange

de la substance avec la soude et le cyanure potassique. On peut donner une sensibilité plus grande à cette opération en suivant les indications que nous donnerons au § 17 lorsque nous traiterons de la recherche de l'eau.

La réaction avec le molybdate ammonique et l'acide azotique a le défaut capital de s'appliquer également, à l'acide phosphorique, et à l'acide arsénique. Elle n'a rien qui puisse la faire préférer à la réaction décrite ci-dessus, et elle est d'une extrême lenteur; on est obligé, dans les solutions assez étendues, d'attendre jusqu'à ce que la marge de la goutte soit desséchée. C'est pourquoi j'opère de préférence avec le chlorure ammonique et le sulfate magnésique. Du reste on peut appliquer à l'habitus du phosphomolybdate ammonique tout ce qui a été dit au § 4 au sujet du phosphomolybdate potassique.

§ 14. RECHERCHE DU CHLORE.

La recherche du chlore sous le microscope ne pourrait se faire au moyen du nitrate argentique, puisque le chlorure argentique forme des grumeaux et des flocons opaques, qui n'offrent rien de caractéristique, et qui pourraient rester inaperçus dans des liqueurs troubles.

L'azotate mercureux donne lieu, dans les mêmes circonstances, à la formation d'un précipité cristallin, composé d'aiguilles fines, caractéristiques, qui sans doute pourraient être distinguées des aiguilles de gypse; malheureusement ces cristaux se transforment spontanément, après quelques minutes, et se délitent en produisant des particules si exigués qu'un grossissement de 600 fois suffit à peine pour faire voir que leur section transversale est quadratique.

Les sels de plomb donnent, avee l'acide chlorhydrique et avec les chlorures solubles, des aiguilles cristallines, nettes et fortement réfringentes; mais on ne peut s'en servir comme réactif dans les cas où les chlorures sont accompagnés de sulfates. Quand on effectue la décomposition des minéraux

par la fusion avec la soude, on peut, dans la plupart des cas, très-bien se servir de l'azotate plombique dissous dans l'acide azotique faible, comme réactif propre à déceler la présence du chlore. Les cristaux de chlorure plombique, séparés d'une solution froide, sont représentés par la figure 11.

Les rhombes de chlorure plombique ont une longueur de 10—15 microns; les dendrites sont d'une longueur très inégale. La méthode de recherche à suivre est celle qui a été décrite au § 12.

En présence de l'acide sulfurique, ou des sulfates, l'azotate plombique doit être remplacé par le sulfate thalleux, réactif que je préfère aux sels plombiques à cause de la plus grande sensibilité de la réaction avec les chlorures, et à cause de l'immutabilité des cristaux de chlorure thalleux.

Au cas où le minéral est attaqué par la fusion avec la soude, on emploie le sulfate thalleux, dissous dans l'acide sulfurique dilué, en suivant la méthode décrite ci-dessus (§ 12). Dans la plupart des cas cependant on préférera opérer avec l'acide sulfurique concentré et l'on suivra une des deux méthodes que je vais décrire. Selon l'une, on décompose le minéral en le chauffant à une température modérée avec une quantité d'acide concentré aussi petite que possible; on ajoute un volume égal d'eau et puis on dépose un petit grain de sulfate thalleux dans une gouttelette d'eau mise en contact avec le liquide à examiner, et de préférence sur la limite des deux liquides. Les cristaux de chlorure thalleux se forment alors dans le voisinage du sulfate thalleux [1]). Toutes ces opérations s'exécutent sur une lame de verre.

Suivant la seconde méthode on chauffe dans la capsule en

---

1) On obtient aussi de très bons résultats par l'inversion de la réaction pour le potassium. Un mélange de sulfate platinique et de sulfate potassique rend de très bons services; mais il est préférable de se servir du mélange des acétates. Cette réaction n'est pas plus sensible que celle qui repose sur l'emploi du sulfate thalleux, mais elle est beaucoup plus facile à observer.

platine, avec une quantité d'acide sulfurique un peu plus forte, et l'on dissout dans l'eau l'acide chlorhydrique qui se développe. A cet effet on met sur la capsule une lame de verre très mince (couvre-objet) portant une gouttelette d'eau à sa surface inférieure. On refroidit la lame par une goutte d'eau plus grande, déposée sur sa surface supérieure. Après avoir terminé cette distillation microchimique, on enlève la goutte réfrigérante par un tube capillaire, on tourne le couvre-objet et on le met sur la lame de verre; enfin on dépose un petit grain de sulfate thalleux dans le reste de la gouttelette. Les cristaux du chlorure thalleux ne tardent pas à apparaître; ce sont des octaèdres et des combinaisons de l'octaèdre avec le dodécaèdre, ayant un diamètre de 10—15 microns. A un faible grossissement et à la lumière transmise, ces cristaux, à cause de leur pouvoir réfringent énorme, paraissent presque noirs, tandis qu'ils semblent être blancs à la lumière incidente. Cette propriété, et plus encore la tendance à s'accoler à trois en forme de feuille de trèfle, ou à quatre en forme de croix, leur donne un caractère spécial et permet de trouver des cristaux très petits et très clair-semés.

La longueur des cristaux cruciformes est en moyenne de 50 microns et celle des plus grands individus va jusqu'à 100 microns; ceux-ci sont ramifiés très régulièrement, et ressemblent beaucoup aux rosettes cruciformes de la magnétite qu'on trouve dans les scories des hauts-fourneaux (Fig. 12). La sensibilité de la réaction dépend de la quantité d'acide contenue dans la liqueur. C'est pourquoi la séparation des cristaux se fait ordinairement beaucoup plus vite, et en plus grande quantité, quand on se sert de la seconde méthode qu'en suivant la première. Si l'acide est en trop grand excès, on peut neutraliser son influence nuisible en ajoutant un acétate, comme je viens de l'exposer au § 9.

Malgré les pertes, inévitables dans l'attaque du minéral (la sodalithe) et pendant la distillation de l'acide chlorhydrique, je pus obtenir une réaction suffisante avec une quan-

tité de cet acide correspondant à 0.004 mgr. de chlorure sodique.

Le bromure thalleux se distingue à peine sous le microscope du chlorure thalleux; la forme des cristaux est exactement la même pour les deux sels; il en est de même de la couleur; les dendrites du bromure cependant n'ont pas une ramification si prononcée et n'ont qu'une longueur d'environ 15—25 microns.

L'iodure et le fluorure thalleux au contraire se distinguent nettement des sels précédents. Les cristaux et les rosettes de l'iodure, quoique ayant la même forme cristalline que le chlorure, sont beaucoup plus petits (les rosettes les plus grandes n'ont qu'une longueur de 20 microns) et si fortement colorés en jaune, qu'à la lumière incidente on peut encore distinguer à leur teinte des cristaux longs de 3 microns. A la lumière transmise, ces grains cristallins paraissent presque noirs. Le fluorure est plus soluble que les autres sels haloïdes du thallium; il se cristallise en octaèdres très aplatis, et présente souvent des combinaisons de l'octaèdre avec le cube et le dodécaèdre, qui de même prennent l'apparence de tablettes, et qui sont très pâles et très transparentes en comparaison du chlorure thalleux.

§ 15. RECHERCHE DU FLUOR.

Dans la recherche du fluor il faut toujours transformer cet élément en acide hydrofluosilicique; à cet effet on le sépare sous forme de fluorure silicique par la distillation avec l'acide sulfurique concentré; en cas de besoin on y ajoute de l'acide silicique en poudre ou du verre pulvérisé. Certains silicates fluorifères, comme la topaze, la tourmaline et la pyknite doivent être attaqués auparavant par la fusion avec le carbonate sodique (un volume double de celui du minéral). La fusion avec l'hydrosulfate potassique, ou avec le sel de phosphore, pourrait de même servir à séparer le

fluor du minéral, mais la température requise à cette décomposition est trop élevée.

Le fluorure silicique qui se développe, est absorbé par de l'acide sulfurique dilué qui s'évapore moins vite que l'eau pure; au lieu du couvre-objet, dont on se sert dans la distillation de l'acide chlorhydrique, on emploie un petit couvercle mince en platine, tel que nous l'avons décrit au § 2, et dont la surface convexe est tournée en dessous. Les échantillons qu'on a fondus avec la soude, sont chauffés et évaporés à sec avec de l'acide acétique avant qu'on ajoute l'acide sulfurique. De cette manière, on évite les pertes par suite de l'effervescence, tandis que le fluorure reste intact; les vapeurs d'acide acétique, qui se développent plus tard lors de la distillation avec l'acide sulfurique, sont très favorables à la condensation complète du fluorure silicique. On chauffe pendant la moitié du temps nécessaire pour la transformation des fluorures en sulfates (§ 2); on enlève la goutte d'eau qui a servi de réfrigérant et l'on transporte la goutte fluorifère sur une plaque en verre vernie ou sur une plaque polie en spath pesant [1]), ce qui se fait le mieux en touchant la goutte avec la plaque.

Je me sers du chlorure sodique comme réactif et j'introduis 1 à 2 milligrammes de la substance solide dans la goutte à essayer. Si l'acide hydrofluosilicique n'est pas trop dilué, on voit d'abord se former des rosettes élégantes à six feuilles (Fig. 2), mesurant jusqu'à 100 microns; plus tard apparaissent des tables hexagonales, et des prismes avec des pyramides, ayant une longueur de 25 microns. Ils sont un

---

1) On peut aisément se construire des plaques en spath pesant, propres au but proposé, en prenant des lames obtenues par le clivage, ayant une longueur de 1.5—1 cm. et une épaisseur de 2—3 mm., et en les collant sur une plaque de verre au moyen de baume du Canada, afin d'éviter la fissure suivant le second plan de clivage; on les rode sur une pierre à aiguiser fine, d'abord avec de l'eau, à la fin avec très peu d'huile et on leur donne le dernier poli en frottant avec un morceau de cuir très mou, enduit de cendres d'étain.

peu troubles et colorés en rose-tendre (peut-être est-ce une couleur de contraste). Le fluosilicate potassique est beaucoup moins soluble, mais beaucoup plus difficile à reconnaître à cause de sa transparence extraordinaire. En suivant la méthode décrite, je réussis à obtenir une réaction satisfaisante par 0.0036 mgr. de fluor.

§ 16. RECHERCHE DU SILICIUM ET DU BORE.

La recherche du silicium et du bore s'exécute de la même manière que celle du fluor; la seule différence est que, dans le premier cas, on emploie de l'acide fluorhydrique conjointement avec l'acide sulfurique et qu'on ne peut se servir que de lames en verre vernies ou de plaques en spath pesant, tandis que dans la recherche du fluor on emploie en cas de besoin des plaques en verre ordinaires.

La manière de distiller est la même que dans le cas du fluor (§ 15). On se sert du chlorure de sodium comme réactif quand on n'a à chercher qu'un seul des deux éléments nommés; il donne avec l'acide hydrofluoborique précisément les mêmes hexagones et les mêmes rosettes qu'avec l'acide hydrofluosilicique. La réaction permet de trouver avec facilité 0.08 mgr. d'acide silicique et 0.04 mgr. d'acide borique.

Dans la plupart des cas il s'agit de trouver le bore à côté d'une quantité prépondérante de silicium (axinite, datolithe, tourmaline); alors le chlorure de sodium fait défaut. Après plusieurs essais infructueux j'ai réussi à trouver deux réactions distinctives, que je vais communiquer ici à défaut d'autres moyens plus propres.

La solution du fluosilicate calcique, évaporée jusqu'à une forte concentration, donne de petits corps en forme de lentille, ayant une longueur de 20 microns; le fluoborate apparaît dans ces circonstances sous la forme de prismes rhombiques courts, qui s'offrent ordinairement à la vue avec leur section transversale; les rhombes à angles assez aigus ont une longueur de 10—15 microns sur 8—12 microns de

large. Cette réaction rend de très bons services quand on n'a pas affaire à l'acide sulfurique en même temps qu'à l'acide hydrofluoborique et l'acide hydrofluosilicique.

Le fluosilicate potassique donne des cristaux appartenant au système régulier. Ce sont des octaèdres et des cubo-octaèdres; le fluoborate potassique apparaît, quand l'acide est assez concentré, sous la forme de lames étroites et pointues, plus tard sous celle de rhombes, dont les diagonales ont entre elles la proportion de 2 : 3. Leur longueur est de 30—50 microns. Souvent les deux angles obtus sont tronqués par des pans; quelquefois aussi les plus gros cristaux ont quelques indices d'une pyramide tronquée (Fig. 13). Le fluoborate potassique cristallise après le fluosilicate; il faut faire attention à ce fait quand il s'agit de chercher le bore à côté d'une grande quantité de silicium.

Si l'on ajoutait tout de suite du chlorure potassique au produit obtenu par la distillation avec l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique, il se pourrait, qu'on n'aperçut pas le fluoborate; en tout cas on aurait de la peine à reconnaître les quelques cristaux de ce sel parmi le nombre considérable d'octaèdres de fluosilicate potassique. C'est pourquoi je conseille d'éliminer la plus grande partie du silicium.

A cet effet on chauffe le mélange du minéral avec l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique pendant un espace de temps suffisant à chasser la majeure partie du fluorure silicique, qu'on peut faire absorber par l'eau ou par l'acide sulfurique dilué afin de constater la présence de l'acide hydrofluosilicique suivant la méthode décrite ci-dessus (§ 15). On réitère l'opération après l'addition d'une nouvelle quantité d'acide fluorhydrique, on élève peu à peu la température jusqu'à ce que les vapeurs d'acide sulfurique commencent à se développer, parce que le point d'ébullition de l'acide hydrofluoborique est presque aussi élevé que celui de l'acide sulfurique. On chauffe le produit de la seconde distillation jusqu'à 120° C., on ajoute après quelques minutes une goutte d'eau au résidu, et puis du chlorure potassique. Si les cris-

taux rhombiques du fluoborate potassique ne se montrent pas tout de suite, ce n'est pas une preuve de l'absence du bore: on devra en tout cas attendre le desséchement complet de la goutte.

§ 17. RECHERCHE DE L'EAU.

Dans quelques cas spéciaux il peut être important de constater la présence de l'eau dans de petits échantillons d'un minéral. En opérant avec précaution, on pourra trouver encore un dixième de milligramme d'eau, en suivant une méthode analogue à celle qu'on applique dans les essais au chalumeau. L'essentiel de cette méthode est de concentrer la petite quantité d'eau dans un espace aussi restreint que possible, et d'éviter en même temps la perte de l'eau cherchée et l'introduction de la vapeur d'eau du dehors.

Je me sers de tubes ayant un diamètre intérieur de 2 mm. et une longueur de 10 cm., effilés en pointe fine ayant un diamètre de 0.5 mm. et une longueur de 2 cm. Après avoir chauffé le tube dans toute sa longueur et après y avoir fait passer de l'air en aspirant par un tube en caoutchouc attaché à l'autre bout, on ferme le tube effilé à la lampe. On introduit le fragment du minéral pendant que le tube est encore chaud, on ferme celui-ci à la lampe sur la moitié de sa longueur en ayant soin d'obtenir un étranglement très obtus et d'éviter par là l'introduction de vapeur d'eau provenant de la flamme. Ensuite on refroidit le bout capillaire par de l'alcool, et quand on n'y voit apparaître aucun dépôt d'eau, on chauffe peu à peu jusqu'au rouge le bout obtus avec le minéral qu'il renferme. Ordinairement l'eau se dépose au col de la partie effilée sans qu'on ait besoin de refroidir celle-ci. En faisant avancer la flamme on peut la concentrer dans le bout capillaire.

Pour constater la présence de petites quantités d'eau, on peut encore avoir recours à une réaction qui se base sur la coloration de la fuchsine sous l'influence de l'eau. Il va

sans dire qu'à cet effet les tubes doivent être préparés d'avance.

Une solution alcoolique de fuchsine abandonne, après l'évaporation sur le verre, un léger enduit opaque, vert-jaunâtre, d'un éclat métallique. Si l'on introduit une bande très mince ou quelques particules de cette matière dans la partie capillaire, et si l'on chasse le dépôt d'eau vers l'endroit où se trouve la fuchsine, on observe que celle-ci perd son éclat métallique et prend une couleur rouge transparente.

Afin de mettre en état de juger du degré de précision qu'on peut atteindre et afin de donner un exposé plus complet de la manière d'agir, je vais maintenant communiquer, en guise d'appendice, la marche et le résultat de quelques analyses faites par moi avec des échantillons pesés de minéraux.

§ 18. ANALYSES DE CONTRÔLE.

1°. 0.2 mgr. de tourmaline noire furent chauffés avec l'acide fluorhydrique. L'action était très faible. Après avoir chauffé fortement le minéral en poudre, je pus en dissoudre environ la moitié. La masse desséchée fut chauffée avec l'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'excès de ce réactif fût presque totalement chassé; le résidu fut bouilli avec de l'eau et enfin la solution, ayant un volume de 0.015 c.c., fut enlevée avec une pipette capillaire.

La moitié du liquide, en s'évaporant sur une lame de verre, donna des cristaux très distincts de gypse et avec le chlorure césique une quantité d'alun de césium telle que la cinquième partie du liquide aurait suffi à la réaction. L'autre moitié, sursaturée par l'ammoniaque, donna, après avoir reçu un peu de sel de phosphore, dans l'espace de deux minutes, un grand nombre de cristaux hémimorphes de phosphate ammonico-magnésique.

Comme on le voit, je n'employai pour chaque essai, en tenant compte des pertes inévitables, que 0.05 mgr. de tourmaline tout au plus. Si l'on admet que ce minéral contient 3.3 p.c. d'alumine, 1 p.c. de chaux et 3.3 p.c. de magnésie, on aurait donc obtenu les résultats suivants:

Réaction	abondante	avec	0.017	mgr. de	Al_2O_3
„	suffisante	„	0.0017	„ „	MgO
	et	„	0.0005	„ „	CaO

2°. 0.2 mgr. de sodalithe furent décomposés par l'acide sulfurique; le résidu, restant après l'évaporation fut bouilli avec l'eau, et la solution, enlevée avec la pipette capillaire, fut divisée en deux parties égales. L'une des deux moitiés fournit des cristaux nets de gypse, et avec le chlorure césique des cristaux très distincts, mais peu nombreux, d'alun. La seconde moitié traitée par l'acide chloroplatinique déposa des octaèdres nombreux de chloroplatinate potassique. Ce résultat quelque peu surprenant fut confirmé par un autre essai en employant comme réactifs l'acide hydrofluoborique, et l'acide hydrofluosilicique. La formation des sels sodiques correspondants n'eut lieu que très tard, lorsque la liqueur s'était presque totalement évaporée; la réaction n'était pas si distincte que je l'aurais désiré. Un dixième de mgr. de sodalithe correspond à:

0.03	mgr.	de	Al_2O_3
0.001	„	„	CaO
0.0006	„	„	MgO
0.0025	„	„	Na_2O

3°. 1 mgr. de sodalithe fut distillé avec de l'acide sulfurique dans la capsule en platine couverte. La matière distillée et le résidu dissous dans l'eau donnèrent tous les deux des indices très distincts de chlore par la réaction avec le sulfate thalleux. Si l'on admet que la moitié du chlore a distillé, on arrive au résultat qu'on a trouvé 0.0035 mgr. de chlore, ce qui correspond à 0.006 mgr. de NaCl et à 0.05 mgr. de sodalithe.

4°. 0.2 mgr. d'apophyllite d'Andreasberg, chauffés avec l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique dans la capsule en platine couverte, fournirent par distillation, un liquide qui déposa une quantité abondante de fluosilicate sodique par l'addition du chlorure sodique. La masse restée dans la capsule fut évaporée à sec, chauffée encore une fois avec un peu d'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce que des vapeurs sulfuriques commencèrent à se développer, puis dissoute dans l'eau. La moitié de la liqueur enlevée donna avec le chlorure césique une petite quantité d'alun et d'abondants cristaux de gypse. Le phosphate ammonico-sodique et l'ammoniaque ne donnèrent point de réaction. La seconde moitié du liquide traitée par l'acide chloroplatinate fournit une cristallisation abondante de chloroplatinique potassique. Je ne réussis pas à déceler la présence du sodium, ni avec le sulfate céreux, ni avec l'acide hydrofluosilicique. 0.2 mgr. d'apophyllite correspondent à 0.100 mgr. d'acide silicique, dont on aurait pu trouver la moitié avec facilité; 0.1 mgr. d'apophyllite contiennent 0.026 mgr. de CaO et 0.005 mgr. de K_2O.

Quant à l'aluminium, ce métal n'est cité qu'une fois (pour 1.5 p.c.) par M. Rammelsberg [1]) comme partie intégrante de l'apophyllite; ainsi la réaction avec le chlorure césique a été exécutée avec succès sur 0.0015 mgr. d'alumine.

Comme l'acide fluorhydrique pouvait peut-être contenir des traces d'alumine, l'expérience fut répétée avec 0.3 mgr. d'apophyllite et de l'acide sulfurique concentré sans addition d'acide fluorhydrique.

La matière distillée donna avec du chlorure sodique une cristallisation peu abondante de fluosilicate sodique, signe certain de la présence du fluor; le résidu fournit beaucoup de cristaux d'alun de césium, par l'addition de chlorure césique.

Si l'on admet pour la teneur en fluor de l'apophyllite, qui varie suivant les données de 0.46 p.c. jusqu'à 1.71 p.c.

---

1) Mineralchemie 1860. p. 506.

(d'après M. Rammelsberg [1]) l'apophyllite d'Andreasberg contient 1.18 p.c. de fluor) une quantité de 1 p.c., on trouve pour la limite de la sensibilité de la réaction: 0.003 mgr. de fluor.

5⁰. 0.4 mgr. de boracite furent distillés avec l'acide sulfurique; ce qui avait passé donna avec le sulfate thalleux une réaction très intense, indiquant la présence du chlore. Après avoir ajouté de l'acide fluorhydrique au résidu, on distilla de nouveau à une température modérée; le produit volatil obtenu ne donna, avec le chlorure potassique, que des traces de fluoborate; il en fut de même avec un produit obtenu à une température plus élevée.

Dans une troisième expérience, on éleva la température jusqu'au point où l'on vit se développer des vapeurs grises; la matière distillée donna avec le chlorure potassique, après environ cinq minutes, des rhombes et des hexagones allongés en abondance.

Le résidu fut dissous dans l'eau. La quatrième partie du liquide donna avec l'ammoniaque et le sel de phosphore des cristaux très abondants de phosphate magnésico-ammonique.

0.4 mgr.	de	boracite	= 0.034	mgr.	de chlore
„	„	„	= 0.150	„	d'acide borique
0,1 „	„	„	= 0.031	„	de magnésie.

6⁰. 0.2 mgr. d'axinite furent chauffés à une douce chaleur avec l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique; le produit volatil donna avec le chlorure sodique une cristallisation abondante de fluosilicate sodique. Le résidu fut de nouveau soumis à la distillation avec l'acide fluorhydrique à une température plus élevée, et les vapeurs furent condensées dans l'acide sulfurique dilué. Le produit de la distillation chauffé avec une goutte d'acide fluorhydrique jusqu'à ce qu'il commençât à prendre une couleur brunâtre, (suite de l'attaque des matières organiques provenant du gutta-percha) fut mélangé

1) Mineralchemie p. 505.

d'un peu d'eau, transporté sur une lame de verre vernie et traité par le chlorure potassique. Après trois minutes j'obtins des rhombes de fluoborate potassique avec quelques octaèdres du fluosilicate correspondant.

Le résidu resté dans la capsule fut épuisé par l'eau bouillante; la troisième partie de la liqueur fournit, avec le chlorure césique, de l'alun de césium; une autre partie, égale à la première, en donna autant après la réduction du fer par quelques copeaux de zinc. Dans la dernière partie je pus constater par les réactifs une quantité abondante de magnésium. Dans toutes ces expériences on rencontra des cristaux de gypse en profusion.

0.2 mgr. d'axinite	= 0.1	mgr. de	SiO_2	(réaction abondante)
„ „ „	= 0.008	„ „	BO_3 ;	
0.07 „ „	= 0,012	„ „	Al_2O_3	
„ „ „	= 0,0014	„ „	MgO	
„ „ „	= 0.013	„ „	CaO	(réaction abondante).

7°. Avec 0.2 mgr. de datolithe, traités de la même manière, je pus obtenir des indices suffisants de la présence du bore, et une quantité abondante de fluosilicate indiquant la présence du silicium.

Dans le résidu, on put trouver quantité de cristaux de gypse; au contraire je n'obtins aucun résultat avec le chlorure césique et avec le sel de phosphore et l'ammoniaque.

0.2 mgr. de datolithe contiennent 0,076 gr. de SiO_2, 0.04 mgr. de BO_3 et 0.084 mgr. de CaO.

8°. 0.5 mgr. de pyknite d'Altenberg furent fondus avec le double de leur volume de soude. La moitié tout au plus de la masse fut dissoute dans l'acide acétique concentré. La liqueur évaporée à sec fut distillée avec l'acide sulfurique, opération qui s'accomplit sans perte de matière. Le produit de la distillation donna, avec le chlorure sodique, des cristaux assez abondants de fluosilicate sodique, signe certain de la présence du fluor. 0.2 mgr. de pyknite contiennent 0.037 mgr. de cet halogène.

9⁰. On traita du feldspath, provenant du porphyre gris d'Elfdalen (Suède), avec le fluorure ammonique et l'acide chlorhydrique; puis on évapora la masse avec l'acide sulfurique. On obtint beaucoup de gypse. L'acide chloroplatinique indiqua une quantité assez considérable de potassium; le sulfate céreux indiqua la présence des deux métaux alcalins; le sel sodique surpassa en quantité le sel potassique.

10⁰. L'examen d'un feldspath, contenu dans une roche qu'on trouve à Nanzenbach, et auquel on a donné le nom de „porphyre labradorifère" (Labrador-porphyr), prouva que le minéral contenait peu de calcium, plus de potassium que le minéral précédent, et une quantité prépondérante de sodium.

11⁰. Feldspath tiré de la corsite de Sta Lucia (Corse).

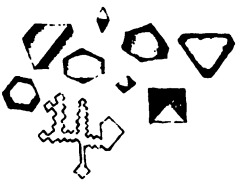
Les aiguilles feldspathiques des sphéroïdes ont la même composition que les grains cristallins informes, appartenant à la masse pierreuse qui environne les sphéroïdes. Ces deux espèces sont très riches en calcium; cependant ce ne sont pas des feldspaths calciques purs; en effet ils contiennent la potasse et la soude en quantité appréciable.

12⁰. Bisilicate de la corsite de Sta Lucia.

La poudre blanche prend d'abord une teinte verdâtre au contact de l'acide fluorhydrique; puis elle pâlit et se dissout. Cette manière de se comporter fait soupçonner que le minéral contient de la substance feldspathique. L'examen montra qu'il contient, en dehors de beaucoup de calcium et de magnésium (ce qui confirme la supposition que le minéral est de l'hypersthène), une quantité assez considérable de potassium et d'aluminium, et, ce qui est important, ces résultats furent obtenus avec 3 éclats apparemment homogènes, provenant d'échantillons différents.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

1.



2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

11.

12.

13.

Les figures que nous produisons à la fin de ce mémoire sont dessinées pour la plupart d'après des objets obtenus dans les essais que nous avons décrits au § 18 (1—12).

Fig. 1. Alun de césium vu à un grossissement = 100 fois (18. 1).
" 2. Fluosilicate sodique précipité par un excés de chlorure sodique (Gross. = 100 fois) (18. 6).
" 3. Gypse. Les cristaux les plus grands se trouvaient dans une solution qui contenait peu d'acide sulfurique (18. 6); les aiguilles fines se déposèrent dans une solution qui contenait beaucoup d'acide chlorhydrique. (Gross. = 200 fois).
" 4. Chloroplatinate potassique. (Gross. = 120 fois) (18. 2).
" 5. Sulfate céroso-potassique, séparé d'une solution contenant 0.3 p. c. de potassium. (Gross. = 300 fois).
" 6. Sulfate céroso-sodique, séparé d'une solution de sulfate sodique à 0.5 p. c. (Gross. = 500 fois).
" 7. Carbonate lithique. (Gross. = 90 fois).
" 8. Sulfate barytique cristallisé dans l'acide sulfurique concentré. (Gross. = 300 fois).
" 9. Sulfate strontique, cristallisé dans l'acide sulfurique concentré. (Gross. = 200 fois).
" 10. Phosphate ammonico-magnésique. Les gros cristaux rudimentaires s'étaient séparés d'une solution contenant 2 p. c. de sulfate magnésique; les cristaux bien définis provenaient d'une solution assez diluée. (18. 1) (Gross. = 200 fois).
" 11. Chlorure plombique, formé à la température ordinaire dans une solution d'acide chlorhydrique très diluée après addition de nitrate plombique. (Gross. = 300 fois).
" 12. Chlorure thalleux. (Gross. = 200 fois).
" 13. Fluoborate potassique. (Gross. = 160 fois).

Remarques sur le brome et l'acide bromhydrique,

PAR J. D. VAN DER PLAATS.

Jusque dans ces derniers temps on a publié des données très-différentes, concernant le point de congélation, le point de fusion et le point d'ébullition du brome. Voici une liste assez complète des résultats obtenus par divers auteurs [1]).

---

1) BALARD, Ann. de Chimie **32** p. 345. — LIEBIG, Journal de SCHWEIGGER **49** p. 102. — SÉRULLAS, Ann. de Chimie **34** p. 97. — LÖWIG, cité par GMELIN et par d'autres auteurs de manuels chimiques (je n'ai pu consulter la brochure originale de l'auteur: das Brom und seine Chemische Verhältnisse. Heidelberg 1829). — MITSCHERLICH, Annales de LIEBIG **12** p. 160. — PIERRE, Annales de Chimie et de Physique **20** p. 6 et p. 45. — ANDREWS, Ann. de POGGENDORFF **75** p. 509 (cet auteur loc. cit. donne le chiffre 136°.6 F. à la pression de 29″.9. A la page 335 on trouve le chiffre 137°.5 F. — REGNAULT, Ann. de Chimie et de Physique **26** p. 273. — LANDOLT, Ann. de LIEBIG **116** p. 181. — STAS, Nouvelles Recherches p. 165. — QUINCKE, Ann. de POGGENDORFF **135** p. 642; cet auteur (p. 637) rapporte que le brome se solidifie dans un mélange de neige et de sel marin. — BOLAS ET GROVE, Ann. de LIEBIG **160** p. 166. — BAUMHAUER, Ber. der deutschen Chem. Ges. **4** p. 927. — PHILIPP, Ber. der deutschen Chem. Ges. **12** p. 1424. — THORPE, Journal of the Chem. Soc. **37** p. 172. — JAHN, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 30 März 1882, T. **85** p. 783. — MEYER, Ber. der deutschen Chem. Ges. **15** p. 2773. — BAKHUIS ROOZEBOOM, Recueil des trav. Chim. des Pays-Bas **3** p. 75 et p. 101.

Nom de l'auteur.	Point de congélation.	Point de fusion.	Point d'ébullition.
BALARD, 1826	au dessous de - 18°		+47°
LIEBIG, 1827	— 25°	— 12°	
SÉRULLAS, 1827	— 18° à — 20°		
LÖWIG, 1829	— 19°		+45°
MITSCHERLICH, 1834			+62°
PIERRE, 1847	— 7°.5 à — 8°		+63° (bar. 760 mm.)
ANDREWS, 1848			+58°.1 (bar.759.5 mm.)
REGNAULT, 1849	— 9°.19	— 7°.32	
LANDOLT, 1860			+58°.6 (bar.760.1 mm.)
STAS, 1865			+63° (bar. 759.7 mm.)
QUINCKE, 1868		— 21°	
BOLAS ET GROVE, 1871			+59°.5 (bar. 751 mm.)
HEINRICH BAUMHAUER, 1871	— 24°.5		
PHILIPP, 1879	— 7°.2 à — 7°.3	—7°.2 à —7°.3	
THORPE, 1880			+59°.47(bar.765.2mm.)
JAHN, 1882			+63°.07
V. MEYER, 1882			+63°
BAKHUIS ROOZEBOOM, 1884			+59°.5 (bar. 768 mm.)

Les résultats de M.M. PHILIPP, JAHN et MEYER ne sont parvenus à ma connaissance qu'après l'achèvement de mes propres recherches.

Dans les dictionnaires, les traités et les manuels de chimie on trouve ordinairement pour point d'ébullition du brome ou la temp. de 63° ou celle de 59° au minimum, et pour point de fusion de cet élément ou le chiffre — 7° ou la température de — 21° à — 25°. Dans mon tableau, j'ai fait une distinction entre le point de congélation et le point de fusion, ce qui est souvent négligé par les auteurs. La connaissance du point de congélation proprement dit n'a pas de valeur réelle, puisque ce point varie par l'effet de conditions extérieures; le point de fusion au contraire est une des constantes physiques les plus importantes d'une matière.

Le nom et la renommée de M. STAS sont beaucoup plus répandus que ses oeuvres ne sont connues. M.M. BOLAS ET GROVE, ROOZEBOOM et THORPE ne font pas mention de la détermination faite par l'illustre Savant de Bruxelles; cependant M. THORPE

le cite [1]) où il est question de la difficulté à obtenir du brome parfaitement sec. Il semble que le résultat obtenu par M. STAS n'a pas non plus paru assez décisif à d'autres chimistes, ce qui s'explique peut-être par le fait que l'auteur n'en fait mention qu'en passant.

Sans doute personne n'admettra, que le brome existe sous deux états allotropiques, impliquant deux points de fusion et d'ébullition différents, et par conséquent les écarts considérables entre les valeurs communiquées, écarts qui parfois sont 50 fois plus grands que l'erreur commise dans une expérience de précision, ne sauraient être attribués qu'à une disposition défectueuse de l'appareil o u aux impuretés de la substance employée.

Le brome, employé par BALARD, LIEBIG, SÉRULLAS et LÖWIG doit, sans aucun doute avoir contenu du chlore; cela ressort non seulement de la manière dont ils ont préparé la substance, mais aussi des résultats obtenus dans la synthèse du bromure d'argent. En effet BALARD [2]) trouve un rapport de 943 parties et LIEBIG [3]) de 941 parties de brome sur 1350 p. d'argent (au lieu de 1000 p. de Br. sur 1350 p. de Ag.).

MITSCHERLICH ne fait mention que du fait, que le brome

---

1) M. THORPE cite par erreur p. 179 au lieu de p. 169 de la traduction de M. ARONSTEIN. La donnée de M. STAS concernant le point d'ébullition se trouve à la page 164.

2) BALARD, l. c. p. 362.

3) LIEBIG, Ann. de Chim. et de Phys. (1826) **33** p. 333. L'auteur obtint 4.041 gr. de BrAg en partant de 2.521 gr. BrK.

Quant au fait probable, que LÖWIG a employé du brome chlorifère, voyez: WRIGHT, Chem. News (1871) **23** p. 243 et BERZELIUS, Ann. de Pogg. (1828) **14** p. 565. BERZELIUS lui-même trouva d'abord 978 pour le poids atomique du brome, mais avoua plus tard (Jahresbericht f. 1843 **24** p. 72) que M. MARIGNAC a été le premier qui en 1843 ait préparé du bromure potassique exempt de chlorure. Quelques chimistes, qui dans la suite ont probablement employé du brome pur, ne donnent aucun détail sur le point d'ébullition de cet halogène; parmi ceux-ci je range M. MARIGNAC (Archives de Genève (1870) **39** p. 242 et BEZE, Mémoires de l'Acad. de Belgique 1861 **30** p. 163 et 156.

commence à développer des vapeurs (?) à la température de 62°.

M. Pierre mit beaucoup de soin à la préparation de l'halogène et en purifia de nouveau une partie, sans qu'il pût constater un changement du point d'ébullition.

Regnault assure que la matière préparée par lui, était exempte d'iode. Andrews rapporte qu'il contrôla la pureté du brome en déterminant la proportion d'argent qui se combinait avec une certaine quantité de la substance; or on sait que les déterminations de poids atomiques, qu'on doit à ce chimiste ne méritent généralement pas beaucoup de confiance. M. Landolt employa du brome purifié par des „rectifications réitérées"; en fixant le titre de la substance suivant la méthode de Bunsen, il obtint des chiffres qui étaient trop-petits de 3 à 5 millièmes. M.M. Quincke et Baumhauer ne disent rien sur leur méthode de préparation. M. Meyer se borne à la remarque qu'il a mis beaucoup de soin à obtenir une matière pure. M.M. Bolas et Grove avaient à leur disposition une quantité assez considérable de brome sec. M. Philipp a purifié le brome employé par lui d'une manière assez satisfaisante; quant à M. Jahn il se prépara du brome tout pur suivant la méthode ancienne de M. Stas. M. Roozeboom s'est borné à laver l'halogène avec une solution de bromure potassique, de soumettre la matière une seule fois à la distillation fractionnée, de sécher sur l'acide sulfurique et de faire cristalliser à une température de — 7°.5.

Ceux qui, parmi les chimistes, adoptent 59°.3 pour le point d'ébullition du brome, se rapportent ordinairement à M. Thorpe. Ce savant traita le brome par le bromure potassique sec et sécha le produit obtenu par l'anhydride phosphorique. Il est probable que cette manière d'agir ne suffit pas pour éliminer entièrement le chlore. Il critique les données de Pierre et prétend que ce chimiste trouve à l'ordinaire des points d'ébullition trop élevés, puisque dans ses expériences la boule du thermomètre était plongeé

dans le liquide [1]). Quant à M. THORPE, j'ai déjà relevé le fait singulier, que ce chimiste cite M. STAS, sans faire mention de sa détermination du point d'ébullition.

Les expériences de M. ROOZEBOOM seraient les plus complètes et les plus décisives parmi celles qui ont été exécutées jusqu'ici, si ce chimiste avait pris la peine de préparer du brome absolument pur. En effet il détermina pour vingt températures différentes entre + 0°.13 et + 59°.5 la tension de la vapeur saturée du brome et la trouva égale à 553 mm. (de mercure) pour une temp. de 49°.8, à 658 mm. pour 54°.7 et à 768 mm. pour 59°.5. On déduit de ces données pour une variation de température de 1° une variation de la tension montant à 21.5 mm. et 22.9 mm.; de sorte que la tension serait égale à celle d'une colonne de mercure de 760 mm. à 59°.15.

H. BAUMHAUER, qui souvent est cité comme autorité, là où il s'agit du point de congélation (et de fusion), semble complètement ignorer les travaux de ses devanciers. Il rapporte seulement, que dans les manuels de M.M. GORUP-BESANEZ et ROSCOE on trouve pour le point de fusion les chiffres — 7°.3 et — 22°. L'auteur dit que sa détermination était très facile à exécuter, mais garde le silence sur la question s'il a employé du brome pur; je conclus de ce fait que M. BAUMHAUER aura employé le produit du commerce et que par conséquent la détermination de ce chimiste n'a aucune valeur.

Le brome du commerce contient toujours du chlore [2]); la présence de ce corps tend à abaisser le point de fusion

---

1) Cette accusation est mal fondée; on ne trouve nulle part dans les mémoires de PIERRE qu'il ait opéré, comme l'indique M. THORPE; pas même là où il décrit sa méthode de recherche. Ann. de Chim. et de Phys. (1846) **19** p. 194, 196.

2) M. BUNSEN (Ann. de LIEBIG 1853 **86** p. 274) dit: „Le brome du commerce contient toujours une petite quantité de chlore, qu'on ne peut éliminer que très difficilement." Voyez aussi: MOHR, Titrirmethode 1855 I, p. 318.

et le point d'ébullition. Les observations de M. ROOZEBOOM semblent prouver, que l'humidité a le même effet sur le dernier.

Ce ne sont que les recherches de M.M. JAHN et STAS qui ne laissent aucun doute sur l'absence du chlore. M. STAS, (1865) en suivant les indications de M. MARIGNAC, employa pour la préparation du brome le bromate potassique, purifié par des recristallisations nombreuses et par une longue série d'opérations chimiques.

Désirant, il y a quelques années, posséder une certaine quantité de bromures parfaitement purs pour le dosage de l'argent, je fus rebuté par les difficultés inhérentes à la préparation de ces composés chimiques selon la méthode indiquée. Plus tard mon attention fut fixée par le dernier mémoire de M. STAS [1]), où ce savant décrit une méthode beaucoup plus simple pour obtenir du brome exempt de chlore et d'iode.

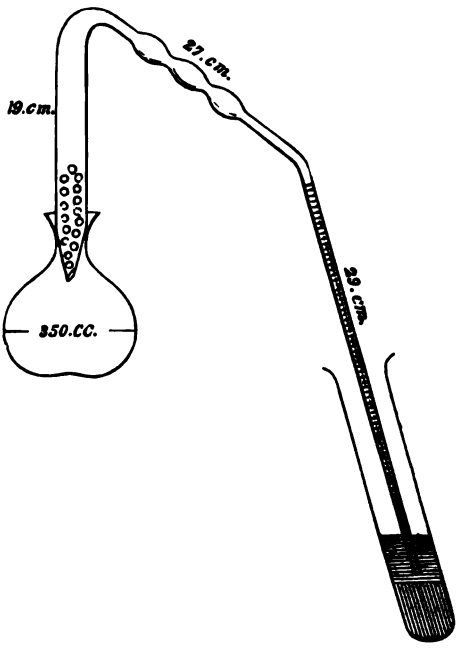
Suivant celle-ci on dissout du brome dans une solution de bromure potassique et l'on distille le liquide après y avoir ajouté de l'oxyde de zinc ou de la magnésie. Le chlore reste dans le résidu sous forme de chlorure potassique; l'oxyde de zinc forme avec le bromure d'iode de l'iodate et de l'oxybromure de zinc. L'appareil dont se servit M. STAS, consistait en un ballon, une cornue, un récipient et quatre tubes en verre, qui s'adaptaient par des jointures usées à l'éméri et qui formaient un complexe presque immobile, dont deux parties étaient portées à la température de l'ébullition. J'ai essayé d'imiter cette construction un peu compliquée, mais au premier essai l'appareil se cassa — et l'on conviendra que l'eau de brome bouillante, répandue autour de soi est un des désastres les plus désagréables, qui puissent frapper un chimiste [2]).

---

1) Mémoires de l'Académie de Belgique. 1882. **43** n°. 6. p. 38 et 90—93. Ce mémoire avait déjà été offert à l'Académie le 5 Août de 1876. Jusqu'ici l'existence de ce mémoire est restée peu connue.

2) Voyez: PIERRE. Ann. de chimie et de physique, 1847, **20** p. 47.

Plus tard M. Stas a employé un appareil plus compendieux, mais bien qu'il assure, en traitant de la manipulation de cet appareil, que „rien ne sera plus facile" même pour „une personne très-inexpérimentée" je ne sentis aucune vocation de m'exposer à un nouveau désastre. C'est pourquoi je résolus enfin de me servir de l'appareil suivant:



Un tube à combustion, ayant un diamètre intérieur de 2 c.m. et à parois assez solides, fut étiré en cône à l'un des bouts et rodé obliquement; après cela le bout fut usé à l'éméri contre le col d'un matras, de manière à obtenir une clôture suffisante. J'introduisis dans le tube un morceau de pierre-ponce et puis une douzaine de boules en verre d'un diamètre de 9 m.m. A 19 c.m. de distance au dessus de la partie rodée le tube fut étiré jusqu'à une longueur de 56 c.m. de sorte qu'il se terminait en une pointe étroite. On obtient de la sorte involontairement des parties plus ou moins élargies à section elliptique, qui dans la suite fonc-

tionnent comme des boules de sûreté quand la liqueur distillée tend à remonter. La pierre-ponce sert à empêcher la fermeture complète du tube par une des boules en verre. Celles-ci, de même que la pierre-ponce étaient épuisées auparavant par l'eau et le brome.

Les substances qui suivant M. STAS, sont nécessaires à la préparation du brome pur sont le bromure potassique, l'oxyde de zinc grenu et le brome brut. Voici la manière dont on se procure ces ingrédients.

1°. On dissout le bromure potassique du commerce dans l'eau, on ajoute du brome jusqu'à ce que l'iode précipité se soit redissous. On évapore à sec, on fond le sel dans un creuset en plombagine (à 700°) et on le coule. On dissout la masse refroidie dans l'eau, on expose la solution à l'air pendant 24 heures, afin que le fer se précipite et on filtre le liquide. De cette manière l'iode est complètement éliminé.

2°. Pour préparer l'oxyde de zinc grenu on dissout 1 partie de blanc de zinc dans de l'acide nitrique d'une densité de 1.2, et on ajoute à la solution encore 2 p. de blanc de zinc. En agitant le mélange celui-ci se prend en masse dure. On la chauffe au rouge blanc et obtient ainsi un produit granuleux, qui est à peine attaqué par le brome [1]).

3°. Le brome du commerce est purifié au préalable en l'agitant quatre fois avec de l'eau et en décantant; la plus grande partie du chlore et de l'iode sont éloignés de cette manière [2]).

M. STAS prit 1000 gr. de bromure potassique purifié et 100 gr. d'oxyde zincique. Il y ajouta tant d'eau, que le sel fut presque entièrement dissout et puis 1600 gr. de brome. Les vapeurs de brome passant à la distillation du liquide furent lavées par de l'eau ayant une température de

---

1) Je n'ai pu constater la solidification dont parle M. STAS. Je chauffai la masse aussi fortement que possible à la flamme du chalumeau dans de petits creusets. L'action du brome sur ce produit était très minime même après un espace de 2 mois.

2) BERZÉLIUS a déjà remarqué que cette purification n'est pas complète.

65° et puis condensées dans un récipient refroidi contenant de l'eau. Il ne trouva que des traces de potassium dans les eaux de lavage; l'eau du récipient en était complètement exempt.

J'ai plusieurs fois exécuté cette purification dans mon appareil sur une échelle plus modeste en employant environ $^1/_{20}$ des quantités indiquées par M. Stas. Je plaçai le matras dans un bain-marie et je fis aboutir la pointe du tube dans un récipient contenant 5—10 c.c. d'eau, refroidie par de la neige. Le tube contenant les boules en verre fonctionne comme un tube à fractionner et retient les gouttes lancées par la liqueur bouillante. La plus grande partie de l'eau et une grande partie du brome se condensaient dans le tube et refluaient dans le matras. La distillation de 25 c.c. de brome exige un espace de deux heures, dont une heure pour le chauffage lent et ménagé du liquide, nécessaire pour éviter autant que possible le brusque dégagement de grandes quantités de vapeurs, qui ne peuvent être condensées assez complètement dans le récipient. L'air une fois chassé de l'appareil, l'eau du récipient monte jusqu'à une hauteur de 20 à 30 c.m. dans le tube étroit et la distillation s'achève très régulièrement et dans une atmosphère raréfiée; par là le dégagement de vapeurs de brome, au lieu où le tube s'adapte au matras, est impossible et la condensation du brome passant à la distillation se fait très complètement; en effet on ne remarque presque pas l'odeur de l'halogène. Le matras contient à la fin une liqueur colorée en rouge orangé; je n'ai pu constater la présence du potassium dans l'eau du récipient, même au moyen du spectroscope.

Le produit obtenu est complètement exempt de chlore et et d'iode, mais à l'ordinaire il contient un peu de bromoforme et de combinaisons analogues, qui tirent leur origine des impuretés contenues dans le brome du commerce. Balard a déjà observé ce fait [1]), constaté depuis par plusieurs

---

1) Balard. l. c. p. 342.

autres chimistes [1]). M. HERMANN en recueillit 11 livres [2]); M. REYMANN [3]) trouva dans le brome brut 10 p.c. de ces matières étrangères, bouillant entre 80° et 165°. M. DYSON [4]) constata la présence du chlorobromoforme $CHClBr_2$ dans le produit du commerce.

Je séparai le brome obtenu de l'eau surnageante et j'en convertis une partie en bromure calcique au moyen de marbre calciné. Ce sel fortement desséché servit à priver le reste du brome de son humidité; enfin je distillai le brome dans une petite cornue en verre dur; dans cette opération je me servis comme récipient d'une autre cornue pareille contenant de l'anhydride phosphorique. Le produit abandonné au repos pendant 3 jours fut distillé de nouveau et les vapeurs furent condensées dans un morceau de tube à combustion, soufflé en boule à l'une de ses extrémités et séché avec soin.

15 c.c. de brome pur, obtenus de cette manière, m'ont servi à déterminer le point d'ébullition, le point de fusion et la densité. Les deux premières données furent obtenues au moyen du même tube, que celui où le brome avait été condensé. Pour la détermination du point d'ébullition, je me servis d'un petit thermomètre dont l'échelle allait de + 56° jusqu'à + 65° et qui avait une longueur de 5 c.m. [5]). Cet instrument fut suspendu immédiatement au-dessus du brome au moyen d'un fil en verre. La partie supérieure du tube

---

1) HERMANN, Journal de Schweigger; 1827. **49**. p. 388. LÖWIG id. **51**. p. 254; POSELGER. Ann. de Pogg. 1827. **71**. p. 297. MOHR. Titrirmethode 1855. I. p. 318. HAMILTON. Journ. of the Chem. Soc. 1881. **39**. p. 48.

2) M. HERMANN. Ann. de Liebig 1855. **95**. p. 211. Journ. f. pr. chem. 1853. **60**. p. 284.

3) REYMANN. Ber. der deutschen chem. ges. 1875. **8**. p. 792.

4) DYSON. Journal of the chem. Soc. 1883. **43**. p. 36.

5) Puisque la construction du thermomètre était de date récente, l'instrument fut plongé à tour de rôle dans la neige et dans l'eau chauffée à 65°. Cette opération, exécutée dans le but d'obtenir un point de zéro constant, fut réitérée environ cent fois.

fut entourée de glace et munie d'un tube cylindrique contenant de l'anhydride phosphorique.

La boule de l'appareil fut chauffée au bain d'eau jusqu'à ce que le brome bouillît régulièrement. Voici le résultat de cinq déterminations, exécutées dans trois jours différents:

	Point d'ébullition.	Hauteur du baromètre à mercure.
I.	63°.02	759.0 mm.
II.	62°.94	757.3 „
III.	62°.99	758.1 „
IV.	63°.10	761.5 „
V.	63°.11	761.7 „
Moyenne	63°.03	759.5 mm.

Le point d'ébullition est donc 63°.05 à la pression normale; remarquons cependant qu'on n'a pas de certitude quant aux centièmes de dégres.

Le brome se congèle aisément dans un mélange de neige et de sel marin. Liebig et Regnault ont observé des phénomènes de surfusion chez l'halogène, M. Philipp au contraire ne put les constater. Je congelai le brome quatre fois de suite et je laissai la substance se dégeler très lentement, de sorte que le thermomètre mettait dix minutes pour monter de — 8°.5 jusqu'à — 7°.5 et que la température restait ensuite constante pendant cinq minutes au moins. Ainsi j'obtins les résultats suivants:

	Point de congélation.	Point de fusion.
A	— 14°	— 7°.35
B	— 9°	— 7°.25
C	— 8°.5	— 7°.25
D	— 11°	— 7°.30

Je nomme: point de congélation la température à laquelle le brome devait être refroidi afin qu'il se solidifiât. Au moment de la congélation le thermométre remontait à environ — 7°.5.

Les déterminations A. et B. furent exécutées à la suite de l'observation I du point d'ébullition; et les déterminations C. et D. après l'observation III.

On peut donc adopter pour le point de fusion le chiffre — 7°.3.

Les deux thermomètres avaient été soigneusement comparés avec le thermomètre étendard N°. 648 du Kew-Observatory, dont j'avais moi-même examiné l'échelle, le calibrage et les points fixes.

Le baromètre (N°. 86 de M. Olland) avait été comparé plusieurs fois au baromètre-étendard [1]) de l'Institut Météorologique d'Utrecht.

Le brome congelé n'est pas rouge-brun mais d'une couleur grise semblable à celle du graphite. Le brome pur liquide a une couleur plus foncée que celui du commerce et est presque noir à la température de zéro.

Les pycnomètres à col étroit, dont je me servis, furent fabriqués d'un morceau de tube à combustion. J'y introduisis le brome au moyen d'un tube capillaire en forme de siphon. Les pycnomètres furent fermés à la lampe et puis mis dans la neige durant 20 heures. Je marquais par un trait fin au moyen d'un diamant la superficie du brome et j'appliquai un trait de lime dans le voisinage de la pointe fermée. Je procédai ensuite au pesage des pycnomètres et après avoir détaché la pointe, je les vidai et je déterminai le volume du brome par le pesage de l'appareil, rempli d'eau pure à 0° jusqu'à la marque.

Voici les résultats de ces expériences:

	I.	II.
	gr.	gr.
Poids du pycnomètre avant le remplissage	8.3304	4.7152
„ „ „ contenant le brome	36.9787	14.6362
„ „ „ contenant de l'eau de 0°	17.2995	7.8143
„ „ „ vide et sec après l'expérience	8.3212	4.7046
Poids du capuchon détaché	0.0091	0.01045

1) Selon mes expériences ce baromètre étendard indique 0,3 — 0,4 mm. de plus qu'un baromètre parfait. Cependant je n'ai pas fait entrer en ligne de compte cette correction.

La température dans la balance était — 2° lors du pesage du brome et — 1° pendant le pesage de l'eau; les hauteurs du baromètre étaient relativement indiquées par 762 et 761 mm. de mercure.

On déduit de ces données:

	I.	II.
	gr.	gr.
Pour le poids du brome dans l'air	28.6483	9.9210
„ „ „ de l'eau „ „	8.9783	3.1097
„ „ „ du brome dans le vide	28.6600	9,9249
„ „ „ de l'eau „ „ „	8.9899	3.1136
„ la densité du brome à 0° (Dens. de l'eau à 4° = 1).	3.18763	3.18721

La première détermination mérite plus de confiance que la seconde, puisqu'on y détermina un volume plus considérable; je crois donc pouvoir adopter pour la densité du brome à 0° 3.1875.

Voici les valeurs obtenues par d'autres chimistes:

Balard	2.966 (chiffre douteux à cause de la petite quantité de matière employée).
Löwig	2.98—2.99 à 15°.
Pierre	3.18709 et 3.18727 à 0°.
Thorpe (l. c. 161 et 171)	3.18828 à 0° (eau de 4° = 1).
„	3.15787 à 9°.1 (eau de 9°.1 = 1).

En calculant la valeur pour 0° de la dernière observation, en se basant sur les résultats de M. Thorpe concernant la dilatation du brome, on obtient le chiffre 3.18784 (eau de 4° = 1).

Afin de contrôler la pureté du brome que j'avais preparé, je pesai dans une petite ampoule en verre mince 4.55815 gr. de brome et ensuite 6.1451 gr. d'argent (chiffres réduits pour le vide).

L'argent était préparé suivant la méthode recommandée par M. Stas (dissolution de l'argent monnayé, fusion des nitrates, dissolution dans l'ammoniaque et réduction au moyen de l'acide sulfureux). La poudre métallique obtenue de la

manière décrite fut fondue dans un creuset de marbre calciné[1]) et chauffée par le chalumeau (gaz d'éclairage-oxygène) jusqu'à ce que l'argent commençât à se volatiliser. On coula le métal dans un cylindre contenant de l'eau et dont le fond était occupé par un creuset en argent. Le produit obtenu est presque aussi pur que l'argent distillé.

La portion de métal pésée fut dissoute dans l'acide azotique et on eut la précaution de faire passer les vapeurs à travers de l'eau pure; après la dissolution complète cette eau fut ajoutée à la solution azotique. La petite ampoule contenant le brome pesé fut introduite dans un flacon bouché à l'éméri, avec un excès d'une solution d'acide sulfureux exempt d'halogènes et préparé à l'obscurité. Par une secousse l'ampoule se cassa et son contenu fut converti en acide bromhydrique sans aucune perte. La liqueur fut ajoutée à la solution argentique en ayant soin de rinçer le flacon avec un peu d'eau pure et d'ajouter les eaux de lavage à la masse principale. Après avoir agité fortement la liqueur et coagulé ainsi le bromure argentique et après avoir entièrement brisé la boule en verre mince, je décantai le liquide clair dans le flacon puis je transportai celui-ci de nouveau dans le vase contenant le bromure; enfin je procédai au titrage du liquide par la solution décime d'argent.

7.5 c.c. de cette solution furent employés pour atteindre le point, où il ne se forme plus de précipité. Cependant il y a ici une incertitude de 0.2 c.c. parce que le liquide, ayant un volume d'environ 500 c.c. ne s'éclaircissait pas entièrement.

Nous trouvons donc: que 4.55815 gr. de brome équivalent à 6.1526 gr. ou 6.1524 gr. d'argent; c'est à dire que

---

1) A un des bouts d'une pièce de marbre blanc de Carrare à faces rectangulaires (dimensions 8 : 4 : 2 cm.) on creusa une cavité en forme d'entonnoir; les parois de celle-ci furent chauffé au rouge-blanc et puis on y introduisit l'argent. La chaux qui s'est formée contribue à l'affinage du métal. Par suite de sa faible conductibilité pour la chaleur le marbre ne perd son acide carbonique qu'en petite partie; le creuset garde une cohérence assez grande pour que le bout non travaillé puisse servir comme manche.

100 argent équivalent à 74.085 gr. ou à 74.087 gr. de brome. M. STAS trouva en moyenne 74.081.

Le brome qui me restait fut converti en acide bromhydrique de la manière suivante.

Une certaine quantité de phosphore rouge fut secouée, à diverses reprises avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne montra plus trace d'halogène. Ensuite on ajouta lentement le brome à une fine bouillie de ce phosphore au moyen d'un petit siphon ou d'un entonnoir à robinet. L'action est très violente; c'est pourquoi je refroidis la masse par la neige. Pour éviter la présence de l'acide phosphoreux il est bon d'employer un petit excès de brome; après refroidissement complet on enlève cet excès au moyen d'un peu de phosphore.

La liqueur était troublée par de petites parcelles de graphite; après que les matières suspendues s'étaient déposées, je la décantai dans une cornue tubulée et je la distillai dans un bain de sable.

Cette opération fut exécutée sans avoir recours à un appareil réfrigérant parce que je voulais éviter le danger d'introduire dans l'acide bromhydrique des matières organiques provenant des jointures en caoutchouc. Il était de même, nécessaire d'éviter autant que possible de surchauffer les vapeurs de l'acide; à cet effet je me servis de plusieurs écrans en bois. La distillation effectuée de cette manière dure très longtemps; en effet je mis 12 heures à distiller 100 grammes de HBr. Les premières 4 cc. qui passaient à la distillation furent recueillies à part; je ne pus pas y constater l'odeur du bromoforme.

La liqueur distillée consistait pour 40 p. c. environ en HBr; elle était incolore et entièrement limpide. Une partie du produit abandonnée pendant plus de deux mois, près d'une fenêtre située au sud, dans un flacon à demi rempli, n'a pas pris la moindre coloration brune, ce qui devrait être le cas, s'il était souillé par une trace d'acide iodhydrique [1]).

1) STAS. Nouvelles Recherches. 1865. p. 155.

M. Stas a recommandé l'emploi de l'acide bromhydrique pour l'essai de l'argent et a, lui-même, exécuté des milliers de dosages avec cette substance. Il est notoire qu'en mélangeant des quantités équivalentes de solution argentique, et d'acide chlorhydrique ou de sel marin, on obtient après la coagulation du précipité une liqueur claire qui donne un précipité autant par le nitrate argentique qu'avec la solution d'un chlorure. M. Stas a prouvé que ce phénomène doit être attribué à la solubilité du chlorure d'argent caséeux dans l'eau (à la température moyenne cette solubilité est de 13.5 mgr. sur 1 litre d'eau). Le bromure argentique au contraire n'est pas du tout soluble dans l'eau au-dessous de 30°; dans la précipitation complète de ce composé la liqueur surnageante ne montre en aucune manière ce „précipité réciproque". Cependant suivant M. Stas $\frac{1}{10000}$ de chlore dans le brome suffisent pour rendre bien évident le phénomène décrit.

L'acide bromhydrique que j'avais préparé ne montrait pas de précipité réciproque, et je conclus de là qu'il ne pouvait avoir contenu une quantité appréciable d'acide chlorhydrique, ni le brome employé primitivement quelque trace de chlore.

Si l'on a pour seul but — comme c'était d'abord le cas avec moi — de se préparer de l'acide bromhydrique pour l'essai d'argent, il suffit de verser le brome brut dans une solution de bromure potassique du commerce contenant de l'oxyde de zinc grenu et de distiller la liqueur dans l'appareil décrit ci-dessus. Le brome obtenu, traité par le phosphore rouge (lavé et purifié) et l'eau, produit une solution qui par la distillation donne un acide bromhydrique ne laissant rien à désirer pour le but indiqué. Moi-même j'ai préparé de cette manière 14 litres d'une solution normale d'acide bromhydrique, qui après avoir été traitée par une quantité équivalente de nitrate argentique, ne montra pas de trace de précipité réciproque.

Je dois seulement remarquer qu'il faut laisser à part les premiers c.c. passant à la distillation, puisqu'ils contiennent

une certaine quantité de bromoforme ou de composés analogues.

Je ne saurais pas m'expliquer pourquoi le bromoforme passe le premier quoiqu'il ait un point d'ébullition de 150° (THORPE, l. c. p. 201). Les composés analogues ont les points d'ébullition suivants: CH_3Br : + 4°.5 ; CH_2Br_2 : + 80° ; CBr_4 : + 190° ; $CHBr_3Cl$: + 125°.

Le point d'ébullition de l'acide bromhydrique monte à la distillation jusqu'à 125°, et reste donc toujours au dessous de celui de $CHBr_3$. Le fait signalé est incontestable, j'ai toujours observé l'odeur du bromoforme, le cas excepté où j'avais employé à la préparation de l'acide, du brome purifié d'avance.

En résumant les résultats de mes recherches j'arrive aux conclusion suivantes:

1°. L'appareil simple que j'ai décrit suffit pour la préparation de 100 grammes ou moins de brome, exempt de chlore et d'iode. Je n'oserais décider s'il pourrait remplacer l'appareil plus compliqué de M. STAS, lorsqu'il s'agit de purifier quelques kilogrammes de brome à la fois.

2°. Les signes caractéristiques qui décident de la pureté du brome sont

a.) le point d'ébullition,

b.) le rapport entre la quantité d'argent et d'halogène qui s'unissent;

c.) la formation d'acide bromhydrique, ne donnant pas de précipité réciproque après le traitement avec une quantité équivalente de nitrate argentique, et ne se colorant pas à la lumière solaire directe dans un flacon en vidange.

3°. Le brome pur fond à — 7°.3 et bout, sous la pression de 760 mm. de mercure à 63°.05. Son poids spécifique à 0° est = 3.1875.

Utrecht. École vétérinaire.

EXTRAITS.

Sur la vitesse de la saponification,

PAR M. L. TH. REICHER [1]).

Second Mémoire.

Dans ce mémoire, dont nous allons donner un résumé l'auteur a communiqué le résultat de quelques expériences, faisant suite à celles qu'il a exécutées l'année passée [2]).

I.

RELATION ENTRE LES VITESSES DE SAPONIFICATION OBSERVÉES DANS L'ACTION DE LA SOUDE ET DE LA BARYTE SUR LE MÊME ÉTHER COMPOSÉ.

Ces recherches avaient pour but de déterminer s'il y a une relation constante entre les vitesses de saponification dans

1) Annales de LIEBIG **232** p. 103 et suiv.
2) Annales de LIEBIG **228** p. 257 et suiv. Ce Rec. **4** p. 294. Extr.

FREE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

l'action de deux bases diverses sur le même éther composé, et si cette relation, dépendant de la nature des bases, est indépendante de l'éther employé.

Le choix des bases fut déterminé par la circonstance que suivant les expériences antérieures déjà citées, la baryte et la soude offraient la plus grande différence quant à la valeur de la constante k. En effet nous avons vu qu'à la température de 9°.4 ces constantes étaient de 2.307 pour la soude et de 2.144 pour la baryte dans le cas où ces bases exerçaient leur action décomposante sur l'acétate éthylique; tandis que les valeurs qui se rapportaient aux autres bases variaient entre ces deux limites.

Des considérations analogues amenèrent l'auteur à choisir parmi les éthers composés ceux qui offraient les plus grandes différences quant à la manière dont ils se comportaient. C'étaient les acétates méthylique et isoamylique d'une part et les éthers éthyliques des acides acétique et isovalérique de l'autre part.

Les tableaux suivants contiennent les résultats que l'auteur a obtenus dans ses expériences.

Nom de la base employée.	Nom de l'éther composé employé.	t.	Nombre d'expériences.	Moyenne obtenue pour la valeur de k.
Baryte	Acétate méthylique	9°.4 C.	3	3.516
"	Acétate amylique	9°.4 "	2	1 660
"	Isovalérate éthylique	14°.4 "	4	0.597

En combinant ces résultats avec ceux qui ont été obtenus dans les expériences antérieures on arrive à la conclusion qu'il n'y a pas de rapport constant entre les valeurs de k pour deux bases différentes, dans leur action sur divers éthers composés. En effet le tableau suivant

nous montre que la valeur de $\frac{k_1}{k}$ n'est pas la même pour tous ces cas:

Nom de l'éther composé.	t.	k pour la soude.	k_1 pour la baryte.	$\frac{k_1}{k_1}$.
Acétate méthylique	9°.4 C.	3.493 [1])	3.516	1.007
Acétate amylique	9°.4 „	1.645	1.660	1.009
Acétate éthylique	9°.4 „	2.307	2.144	0.929
Isovalérate éthylique	14°.4 „	0.614	0.597	0.972

II.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE SAPONIFICATION.

Dans les expériences exécutées pour étudier l'influence de la température sur la saponification d'un éther composé déterminé, l'auteur se servit du même appareil que dans ses recherches antérieures; seulement il fut obligé d'y adapter un appareil destiné à chauffer les liquides à une température constante.

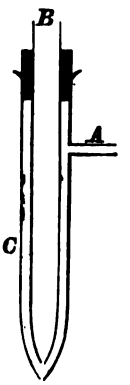
A cet effet les cylindres F et G furent construits en tôle et non en verre et l'appareil entier fut chauffé par un bec à gaz à flamme circulaire. Afin de maintenir une température constante dans toutes les parties de l'appareil, on faisait comme auparavant entrer l'eau du conduit en jet assez fort dans le cylindre F.

Cette eau cependant devait être chauffée auparavant à

1) Nous avons communiqué (Ce Recueil, IV, p. 305) la valeur 3.450, résultat d'une autre série d'expériences. En adoptant ce chiffre on obtient pour la valeur de $\frac{k_1}{k}$: 1.019.

la température constante requise. A cet effet on se servit d'un petit appareil de la construction suivante:

Le tube B qui fournit l'eau du conduit en quantité voulue est enveloppé par un second tube un peu plus large, soudé à un tube latéral qui est en communication avec un réservoir d'eau bouillante; au moyen d'un robinet à vis attaché à l'ouverture de ce tube latéral on peut régler l'affluence de l'eau chaude et par conséquent la température de l'eau entrant dans l'appareil.



L'exécution des expériences à une température plus élevée que l'air ambiant amenait un léger changement dans l'arrangement de celles-ci. Pour faire le mélange des couches superposées de la solution d'éther et de la lessive alcaline il n'était pas permis de tirer l'appareil du bain et de secouer son contenu, vu que par suite de l'augmentation de la vitesse de saponification, la première portion soutirée indiquerait une décomposition déjà assez avancée. C'est pourquoi on y substitua une autre méthode consistant dans l'introduction d'un courant d'air, privé d'acide carbonique. A cet effet on ajusta le tube k à un aspirateur et on fixa dans l'ouverture de l'entonnoir B un tube contenant de la chaux sodique granulée.

Remarquons en outre que chaque fois qu'on soutirait 100 c.c. du mélange pour en faire l'analyse, le mercure servant à chasser le liquide était chauffé à la température de ce dernier.

Enfin dans la détermination de l'état final du liquide par le titrage on ramena l'appareil, après l'avoir abandonné quelque temps au repos, encore une fois à la température élevée, observée pendant l'expérience, afin d'éliminer l'effet de la variation du volume.

Les tableaux suivants contiennent les résultats obtenus avec la soude et l'acétate éthylique.

t.	Nombre des expériences.	Valeurs de k.
24°.22 C.	4	6.151
35°.14 „	4	12.096
44°.94 „	2	21.648

Si l'on réunit ces résultats à ceux, qui découlent des expériences antérieures de l'auteur, faites à 9°.4 et 14°.4, on arrive à l'aperçu suivant, où l'on a en même temps inséré le résultat d'essais analogues faits par M. Warder:

t.	k.	k (suivant M. Warder).
9°.4 C.	2.307	2.324
14°.4 „	3.204	3.240
24°.22 „	6.151	6.218
35°.14 „	12.096	11.773
44°.94 „	21.648	—

On voit que les valeurs de k, obtenues par M. Reicher s'écartent en général peu de celles qui découlent des expériences de M. Warder. Seulement à la température de 35°.14, ce dernier obtient un chiffre différant d'environ 3 p.c. de celui de M. Reicher.

On peut se demander maintenant, quelle conclusion se déduit des résultats obtenus, concernant le rapport entre la vitesse de saponification et la température. Il va sans dire que pour le cas, dont nous nous occupons, on peut se servir de la formule d'interpolation:

$$k = a + bt + ct^2 \text{ etc.}$$

comme l'a fait M. Urech [1]) dans ses recherches sur l'inversion du sucre de canne; mais, bien que de cette manière, on arrive à des valeurs qui concordent assez bien avec les données de l'expérience, on reste encore dans l'ignorance complète de la loi qui exprime l'influence de la température sur la vitesse de la réaction chimique. Plusieurs chimistes ont proposé en guise d'essai l'emploi d'autres formules, parmi lesquelles la fonction exponentielle $k = ab^t$, dont s'est servi M. Berthelot [1]) dans ses recherches sur la formation des éthers composés, mérite d'être citée en premier lieu.

M. Warder dans les recherches, dont nous avons fait mention ci-dessus, emploie la formule:

$$(7.5 + k)(62.5 - t) = 521.4$$

qui ne pourrait être appliquée aux résultats obtenus par l'auteur, puisqu'elle mènerait à la conclusion, que la vitesse de réaction deviendrait infiniment grande pour une température de 62°.5.

La fonction exponentielle elle aussi est en défaut; elle implique que les valeurs des produits $\frac{1}{t_1 - t_2} \log. \frac{k_1}{k_2}$ doivent être constantes (t_1 et t_2 sont deux températures observées dans l'expérience et k_1 et k_2 deux vitesses de réaction correspondantes). Or si l'on calcule ces valeurs au moyen des résultats obtenus par l'auteur, on obtient:

0.0288	pour	une	température	située	entre	14°.4 et 24°.22
0.0269	„	„	„	„	„	24°.22 et 35°.14
0.0258	„	„	„	„	„	35°.14 et 44°.94

et par conséquent des chiffres qui vont en diminuant à mesure que la température augmente.

M. Reicher est d'avis qu'il est préférable de prendre pour base du calcul la formule suivante, proposée récemment par

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. **16** 762.

M. VAN 'T HOFF [1]) pour exprimer la relation entre la vitesse de réaction k et la température, formule qui est fondée sur les principes de la thermodynamique

$$\frac{d \log. k}{L T} = \frac{A}{T^2} + B.$$

Dans cette formule T signifie la température absolue et A et B deux constantes.

Par intégration de cette équation on obtient:

$$\log. k = -\frac{A}{T} + B T + \text{const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I).$$

En empruntant au tableau de la page 55 les valeurs $T_1 = 273 + 9.4$; $T_2 = 273 + 24.22$; $T_3 = 273 + 44.94$; $K_1 = 2.307$; $K_2 = 6.151$ et $K_3 = 21.648$.

On obtient par le calcul pour A 1780, pour B 0.00754 et pour la constante 4.53; de sorte que la formule générale exprimant la relation entre la vitesse de saponification et la température, devient:

$$\log. k = 4.53 + 0.00754\, T - \frac{1780}{T}.$$

Le tableau suivant contient les valeurs de k calculées au moyen de cette expression pour les températures correspondantes:

t.	k (trouvé).	k (calculé).
9°.4 C.	2.307	2.307
14°.4 „	3.204	3.2
24°.22 „	6.151	6.151
35°.14 „	12.096	11.970
44°.94 „	21.648	21.648

1) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **66** 126.

2) v. 'T HOFF, Études de dynamique chimique p. 127.

On voit que les valeurs trouvées de k qui n'ont pas servi à établir la formule (celles qui correspondent à 14°.4 et 35°.14) s'accordent assez bien avec celles qu'on déduit de la formule par le calcul.

Cependant l'auteur croit prudent, de ne pas attribuer une valeur trop grande à cette concordance à cause du nombre assez grand de constantes paraissant dans la formule, constantes qu'il est nécessaire de déterminer par l'expérience.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

La pétrification des ciments,

PAR L. C. LEVOIR.

Dans mon premier mémoire [1]) j'ai fixé l'attention sur ce fait que les aluminates ne peuvent être la cause de la pétrification des ciments et que l'analyse chimique de ces matières n'a aucune valeur pour en fixer la qualité.

L'extrême importance pratique de ces études m'a forcé de les continuer et d'élucider la question par des expériences synthétiques.

Pour cela, j'ai préparé en premier lieu le silicate de chaux avec le chlorure de calcium et le silicate de soude. Après le lavage ce sel retenait un peu de soude.

J'y mêlai alors trois parties de carbonate de chaux, et avec ce mélange j'ai formé des cylindres que j'ai chauffé sur un gril au moyen de la braise (hauteur 1 décimètre).

De cette façon j'ai obtenu un ciment de Portland de qualité moyenne.

1) Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas Tome IV, pag. 55.

Avec le ciment du commerce la pétrification par l'eau se fait plus rapidement à mesure que la température ambiante est plus élevée pendant l'épreuve; or l'air à une telle température opère un desséchement des ciments tandis que le ciment froid, non encore durci, se transforme en une bouillie, par la capillarité, dans une atmosphère saturée d'humidité à la basse température. J'ai donc toujours exécuté la pétrification dans un courant d'air d'une humidité variable.

Les plaques du mortier se trouvaient sur de la tôle cannelée ou sur de la toile en fil de fer galvanisé.

La résistance à la traction atteint le même chiffre par une exposition de sept heures à la température de l'eau bouillante qu'en trente jours à la température ambiante. Tout le monde sait que le ciment de Portland du commerce, mélangé avec 3 parties de grains de sable ($\pm$ $^1/_2$ mm. dans les trois dimensions) est solide et ne se fendille pas par la gelée. Ceci prouve que l'eau y est ou combinée chimiquement ou fixée par adhésion.

En dehors des faits de mon premier mémoire le rôle cardinal de l'adhésion dans la pétrification peut facilement être démontré en comparant dans un temps de froid excessif la solidité des blocs obtenus avec des cendres de houille et avec des cailloux roulés (*pebbles* en anglais) tamisés à la même épaisseur. Les cailloux étant plus parfaitement mouillés se fixent mieux par la cristallisation de l'eau.

Ceci nous montre que la pétrification des ciments ne se fait pas par l'adhésion d'un corps gommeux ou colloïdal, mais que certainement une cristallisation doit être la cause de ce phénomène. La gomme et la colle forte ne fonctionnent qu'à l'état desséché.

Or quand on considère que toutes les substances où entre l'acide silicique peuvent prendre, de même que les sucres, les savons et les matières résineuses, la forme colloïdale et la forme cristalline on arrive à la conclusion que la pétrification des ciments doit être un phénomène de cristallisation.

Ainsi qu'on l'observe avec le sucre, interverti par l'acide

acétique, le sucre (caramel) gommeux se métamorphose plus vite à mesure que la température est plus élevée et de même s'il est en contact avec la même substance déjà figée ou devenue non diaphane par le grand nombre de fissures entre les cristaux.

Pour bien établir ces rapports j'ai fait l'expérience suivante. — Dans une série de capsules je fixai d'un certain côté avec un peu de gomme du sucre interverti, cristallisé et dans une autre série du ciment durci pétrifié et pulvérisé

Puis elles furent remplies les unes de sucre interverti gommeux, les autres de ciment frais avec très peu d'eau. Un chauffage unilatéral du côté du trait de gomme occasionna dans toutes les capsules la pétrification qui commençait du côté du trait. Dans tous les cas le semis des cristaux ou la chaleur de la flamme avait causé et haté la cristallisation.

Pour comparer le degré de pétrification j'ai employé avec succès un courant d'eau à grande vitesse.

Les ciments à comparer furent durcis dans un tube se bifurquant à un point donné. La vitesse de la pompe foulante pouvait être augmentée à volonté. Le nombre de coups de la pompe au moment où une couche de ciment partait, était une mesure de sa solidité.

Dans ces expériences j'ai souvent pu constater que le ciment en général n'est pas assez subtilement pulvérisé.

Il est reconnu dans l'industrie que la pétrification avance toujours du dehors au dedans des objets et qu'elle se fait plus vite à mesure que le ciment a été plus longtemps exposé à l'air humide, qui forme donc par ci par là des cristaux de silice hydratée.

Les globules agglomérées jouent aussi un grand rôle dans le triste phénomène d'effleurage ou de dilatation (treiben en allemand) que montrent quelques ciments.

Passant de l'état gommeux à l'état cristallin, les globules de silice hydratée se dilatent et par leur pression donnent accès à l'eau; dès que ceci est le cas et qu'il n'y a pas de

pression extérieure, l'adhérence des surfaces est vaincue. L'excès de chaux se dilate par l'eau.

Vingt pour cent de sulfate de chaux anhydre entre le ciment de Portland en s'emparant de l'eau, la vole au silice, donc toujours effleurage.

On sait qu'une pression minime pendant le durcissement augmente toujours la solidité. Par là aussi un ciment quelconque se durcit mieux quand il est peu mouillé; alors la pression a le plus d'effet pour unir les molécules.

Une quantité plus grande d'eau s'oppose au déplacement comme une huile qui fait émulsion avec de l'eau ne diminue pas autant la friction dans les machines qu'une autre qui quitte facilement l'état laiteux.

Les cristaux de sucre en grains étant à l'air, couverts par suite de l'humidité d'un syrop, se figent en bloc dans le magasin en un mois en cristallisant.

Le ciment de Portland dans le même cas nous force d'employer la hache pour le déplacer. La silice hydratée gommeuse a alors évidemment eu le temps de se cristalliser, aidée par l'humidité de l'air.

Et cette pierre moulue de nouveau, les grains intacts étant pulvérisés, le même phénomène se réitère. Il est reconnu que plusieurs entrepreneurs falsifient le ciment avec un ciment durci remoulu et que l'analyse chimique est impuissante à faire reconnaître cette pratique.

L'eau de mer est tellement saturée de carbonate de chaux qu'elle en dépose sur le béton, fait au ciment de Portland.

Ceci explique comment une poudre fine de cette matière peut tout aussi bien que la poudre de verre être dissoute dans l'eau distillée, tandis qu'elle résiste indéfiniment à l'action des vagues.

Un ciment qui donne des efflorescences à l'air, contient trop de soude, mais peut former aussi des corps qui empêchent l'adhérence des globules comme le sulfate de chaux se formant à l'air, par l'oxydation du sulfure (FeS_2 dans le coke).

Encore un exemple frappant du rôle cardinal de l'adhérence de la silice hydratée, gommeuse ou colloïdale.

Mr. Ph. Lindo a eu la bonté de me communiquer qu'un certain ciment durcissait bien avec une couleur A — aussi très bien avec une couleur B, mais qu'un mélange avec la couleur A et B à la fois ne donnait qu'une solidité minime par défaut d'adhérence.

On voit souvent dans les cheminées des usines que les substances empyreumatiques des suies font cesser l'adhérence du mortier et que des pierres imbibées de suie ne peuvent être employées de nouveau parcequ'elles ne se mouillent pas par l'eau et que l'union à l'aide du ciment est impossible.

Un précipité fait par un gaz à la surface d'un liquide n'est pas mouillé par l'eau; il apparait comme une pellicule sêche (sulfure de plomb p. e. par l'hydrogène sulfuré). Le ciment Portland, humecté d'eau de Seltz artificielle a une solidité moindre qu'avec la même quantité d'eau naturelle.

Le carbonate de chaux à la surface des globules diminue l'adhérence.

Un autre ciment mérite encore notre attention pour démontrer le rôle cardinal de l'adhérence. Dans l'industrie on emploie souvent de la limaille de fer, du soufre, de l'argile et du sel ammoniaque. Le fer se rouille et le ciment atteint une dureté étonnante.

Je me suis assuré qu'il ne se forme pas de sulfure de fer à la température ordinaire et que l'addition du soufre diminue la solidité. L'adhérence est obtenue par l'action du fer, en se rouillant, sur l'argile — tout comme sur le verre se fixent si facilement des taches de rouille. Le fer attaquant le verre en rend les bases solubles dans l'eau et donne de la silice gommeuse.

L'explication donnée plus haut de la pétrification du ciment de Portland éclaircit en même temps ce phénomène dans les chaux hydrauliques.

Les tufs volcaniques (Trass) ne contiennent qu'un demi

pour cent de silice soluble dans l'acide chlorhydrique mais leur silicate, hydraté (10 $^0/_0$ H_2O au maximum), avec la chaux qu'on y mêle, donne un silicate de chaux hydraté qui se fige par l'acide carbonique à l'état de silice gommeuse, cristallisant plus tard. Contenant plus de carbonate de chaux que le ciment de Portland, il résiste mieux aux émanations ammoniacales des urinoirs et aux lessives des savonneries; ce qu'on observe partout dans ces usines.

Résumant en peu de mots notre explication de la pétrification des ciments de Portland, nous croyons qu'après la cuisson et le moulage chaque grain à l'air se fendille, se couvre d'un peu d'humidité et de carbonate de chaux et donne des silices gommeuses qui après un mois passent à l'état cristallin; en été plus vite selon la température.

Par là aussi des scories de la fonte du fer — même un émail de Majolica très ancien en effloresence, au contact de l'air, devient un vrai ciment.

Le rôle cardinal de la silice est encore démontré par le fait que certains bons ciments donnent des efflorescences de sulfate de chaux (par le soufre du coke) d'autres de carbonate de soude, le silicate de soude étant carbonate à l'air.

———

Le bromure de cyanogène avec l'alcool éthylique.

PAR E. MULDER.

PREMIÈRE PARTIE.

Après avoir trouvé la propriété qu'a le bromure de cyanogène de se combiner par addition avec le cyanurate normal d'éthyle, on voulut faire connaître la manière, dont se comporte ce bromure avec des combinaisons amidées, et en premier lieu avec des acides amidés. Comme premier exemple on choisit l'éthyluréthane $AzH_2 . CO . OC_2 H_5$. Ce corps se formant dans la réaction du bromure de cyanogène sur l'alcool éthylique, on a commencé par étudier cette réaction, qui pourrait fournir des combinaisons assez intéressantes, l'uréthane se trouvant in statu nascendi.

M. WURTZ [1]) avait déjà fait en partie une étude de la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool éthylique, ce qui est au fond la même chose, et le travail suivant peut être considéré en quelque sorte comme faisant suite aux résultats obtenus par l'éminent chimiste, dont on aura à parler dans ce mémoire.

On commencera par donner les résultats obtenus par le chauffage du bromure de cyanogène avec de l'alcool pur,

---

1) Compt. rend. **22** 504 (1886); Ann. der Chem. u. Ph. **79** 286 (1851).

puis suivront ceux obtenus avec l'alcool absolu ordinaire. Avec tous deux on a pris en général 5 gr. de bromure de cyanogène sur 10 gr. d'alcool, correspondant environ au rapport donné par AzCBr et 4 $C_2H_5 . OH$ (AzCBr = 105,73; $C_2H_5 . OH$ = 46.9).

Le bromure de cyanogène avec l'alcool pur. En chauffant le mélange dans un tube scellé à 80° et en l'ouvrant après quelques heures, il y a de la pression et quantité de gaz s'enfuit. Ce gaz a la propriété de troubler l'eau de baryte, c'est du bioxyde de carbone; des gaz inflammables ne semblent pas se former. La masse peut mousser encore longtemps, et contient un corps cristallin, que l'analyse élémentaire a démontré être du bromure d'ammonium (trouvé 4.1 pct. d'hydrogène; AzH_4Br exige 4.0 pct.). La solution alcoolique, filtrée et placée sous un exsiccateur, laisse une masse solide, dans laquelle on peut voir des cristaux d'uréthane, mais aussi des cristaux d'une autre nature. Cette masse fut traitée par l'eau à la température ordinaire; l'eau dissout l'uréthane, une petite quantité de bromure d'ammonium et encore un peu d'autres combinaisons, et laisse un produit incolore (ou presque incolore), qu'on nommera désormais produit A. L'étude de ce corps forme le point principal de notre travail. La quantité de bioxyde de carbone, formé en chauffant le bromure de cyanogène avec de alcool à 80° est telle, qu'elle peut projeter toute la masse hors du tube lorsqu'on l'ouvre à la flamme. C'est pour cela qu'on chauffe durant 20 heures à 80°, on ouvre le tube, le chauffe encore 20 heures à 80° et l'ouvre de nouveau, en répétant encore une fois l'opération; on chauffe par conséquent pendant 60 heures à 80°. En général le contenu est très legèrement coloré en jaune. Dans la première phase la réaction va bien lente, elle semble atteindre le maximum dans les dernières 20 heures En chauffant de la même manière (ouvrant après chaque 20 heures), jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de pression, on obtient relativement moins de produit A. Après les pre-

mières 20 heures en ouvrant le tube il y a un peu de vapeur; en chauffant plus longtemps que 60 heures, les vapeurs semblent devenir plus épaisses; c'est probablement par l'acide bromhydrique.

Analyses du produit A. On a nommé ainsi comme il a déjà été dit, la masse restant après l'évaporation sous un exsiccateur de la solution alcoolique filtrée (du bromure d'ammonium); cette masse traitée par de l'eau (à la température ordinaire) dans laquelle le produit brut est (en partie) très peu soluble. Le produit brut fut lavé enfin plusieurs fois fois sur un filtre, qu'on remplit d'eau et qu'on abandonne à lui-même pendant un demi jour; il est ensuite séché dans un exsiccateur.

I. Une quantité de 0.3039 gr. de matière donnait 0.3933 gr. de bioxyde de carbone et 0.1572 gr. d'eau;

0.2823 gr. donnait 22 c.c. d'azote à 6°.5 et 747.41 mm. (corr.);

II. Dans une autre préparation 0.3749 gr. de matière donnait 0.4817 gr. de bioxyde de carbone et 0.1881 gr. d'eau;

III. 0.5041 gr. d'une troisième préparation donnait 0.3503 gr. de bromure d'argent, contenant 0.149 gr. de brome;

IV. 0.549 gr. d'une quatrième préparation donnait 43.5 c.c. d'azote à 14°.2 et 754.2 mm. (corr.);

V. 0.6986 gr. d'une autre encore donnait 54 c.c. d'azote à 10°.5 et 753.77 mm. (corr.);

VI. 0.3053 d'une sixième préparation donnait 0.3652 gr. de bioxyde de carbone et 0.1452 gr. d'eau; comme analyse de contrôle on faisait un second dosage du même produit et l'on trouvait pour 0.3281 gr. de matière 0.3921 gr. de bioxyde de carbone et 0.1601 gr. d'eau;

calculé sur 100 p. on obtient:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone	35.2	35.0	—	—	—	32.6; 32.6
Hydrogène	5.7	5.5	—	—	—	5.2; 5.4
Azote	9.3	—	—	9.2	9.1	—
Brome	—	—	29.5	—	—	—

Le produit A pourrait être un produit secondaire, formé par la réaction de l'eau sur une combinaison, faisant partie du mélange restant après l'évaporation de l'alcool filtré (du bromure d'ammonium). Les analyses ne permettent pas à présent de regarder le produit A comme étant un corps chimique pur.

Analyses des produits B en D (voir plus loin). Le produit A sec prend difficilement l'eau; c'est pour cela qu'on a pris généralement le produit A après lavage, lorsqu'il était encore humide, pour le faire cristalliser de l'eau chaude. Les produits nommés B en D sont solubles, le produit nommé C est insoluble dans l'eau chaude (le produit A donne toujours le corps C).

I. Le produit A fut chauffé avec de l'eau jusqu'au point d'ébullition et relativement longtemps, puis on filtra et le dépôt cristallin du liquide filtré fut analysé (a). Mais une grande partie du produit A restait encore insoluble et fut traité par conséquent, avec une nouvelle quantité d'eau; le produit cristallisé se déposant du liquide filtré fut porté sur un filtre (b). Ce qui restait, traité encore avec de l'eau bouillante est insoluble et fut nommé produit C (voir plus tard). La masse étant très floconneuse et difficile à mêler au chromate de plomb, on a dosé aussi séparément le carbone et l'hydrogène, comme contrôle, en employant beaucoup et peu de temps pour faire le mélange sur l'entonnoir.

a. 0.255 gr. donnait 0.3064 gr. de bioxyde de carbone et 0.1263 gr. d'eau (a . 1). Une analyse de contrôle donnait de 0.3136 gr. de matière une quantité d'eau de 0.1502 gr. (le carbone ne fut pas dosé) (a. 2).

b. Une quantité de 0.302 gr. donnait 0.2963 gr. de bioxyde de carbone et 0.1201 gr. d'eau (b. 1);

0.453 gr. produisait 29.25 c.c. d'azote à 7.5° et 753.5 mm. (corr.) (b. 1); comme contrôle on faisait une autre analyse du même dépôt et 0.2525 gr. donnait 0.2452 gr. de bioxyde de carbone et 0.1053 gr. d'eau (b. 2). (Ayant

mis beaucoup de temps à obtenir le mélange, ceci explique l'excès d'hydrogène trouvé).

II. D'un autre produit A traité avec de l'eau chaude, on analysait le premier dépôt.

0.3274 gr. de matière donnait 0.3762 gr. de bioxyde de carbone (l'hydrogène ne fut pas dosé, voir plus haut);

0.4001 gr. donnait 0.2856 gr. de bromure d'argent, correspondant à 0.1215 gr. de brome.

Calculé sur 100 p. on obtient:

	I.				
	a		b		
	1.	2.	1.	2.	II.
carbone	32.6	—	26.7	26.5	31.3
hydrogène	5.4	5.3	4.4	4.6	—
azote	—	—	7.7	—	—
brome	—	—	—	—	30.3.

Le produit I a fut dissout à environ 80° dans de l'eau, filtré d'une petite quantité de dépôt, et évaporé à 80° jusqu'à environ la moitié de l'eau mère. Le dépôt de l'eau mère donnait à l'analyse:

0.3798 gr. de matière produisait 0.4947 gr. de bioxyde de carbone et 0.1922 gr. d'eau. Ce qui donne sur 100:

carbone	35.5
hydrogène	5.6.

Corps C. En chauffant le produit A avec de l'eau il reste un corps insoluble, nommé corps C. De deux préparations on prenait tantôt 0.3005 gr. et tantôt 0.1475 gr. de matiére pour un dosage de brome (en suivant toujours la méthode à la chaux); mais le nitrate d'argent ne troublait même pas la solution. Le corps C ne contient donc pas de brome.

La préparation I (voir plus haut) donnait une certaine quantité du corps C, qui toujours se produit avec A en le chauffant avec de l'eau.

0.1875 gr. donnait 0.3028 gr. de bioxyde de carbone et 0.1291 gr. d'eau;

0.3607 gr. donnait 43 c.c. d'azote à 5.9° et 754 mm. (corr.); calculé sur 100 p. on a:

carbone	44.0
hydrogène	7.6
azote	14.4.

Afin de savoir si c'est une combinaison ou un mélange, le corps d'une autre préparation (environ 0.5 gr.) fut traité avec de la lessive de potasse (formée de 5.6 gr. de KOH dissous dans l'eau jusqu'à un volume de 5 c.c. et ajouté au corps C 100 c.c. d'eau), chauffé assez longtemps au bain-marie, filtré, lavé et recristallisé par l'alcool bouillant (parce que la masse était legèrement colorée en jaune).

0.3391 gr. de matière donnait 41 c.c. d'azote à 5.5° et 769.15 mm. (corr.), ce qui correspond à:

azote 14.9 p.c.

Le bromure de cyanogène avec l'alcool absolu ordinaire.

Corps C. Le produit A traité de la même manière avec de l'eau chaude, donnait de même le corps C, qui fut recristallisé de l'alcool bouillant. La masse, traitée deux fois avec de l'alcool bouillant, donnait deux dépôts (1 et 2) dont voici l'analyse.

1. 0.2809 gr. de matière donnait, 0.4568 de bioxyde de carbone et 0.1862 gr. d'eau; 0.3784 gr. donnait 45.25 c.c. d'azote à 5.9° et 772.98 mm. (corr.)

2. 0.4194 gr. de matière donnait 50 c.c. d'azote à 3.2° et 749.6 mm. (corr.).

Calculé sur 100 p. ces analyses conduisent aux résultats suivants:

	1.	2.
carbone	44.3	—
hydrogène	7.3	—
azote	14.8	14.5.

Le corps B de la même préparation fut chauffé avec de l'eau et filtré. Le premier dépôt donnait à l'analyse sur

0.2476 gr. de matière, 0.2571 gr. de bioxyde de carbone et 0.1009 gr. d'eau, correspondant à:

carbone	28.3
hydrogène	4.5

Recristallisé de l'eau 0.3469 gr. de matière donnait 0.3393 gr. de bioxyde de carbone et 0.1329 gr. d'eau; 0.5649 gr. donnait 0.5824 gr. de bromure d'argent, équivalent à 0.2478 gr. de brome;

0.6582 gr. donnait 41.25 c.c. d'azote à 3.7° et 745.99 mm. (corr.); cela fait sur 100 p.:

carbone	26.5
hydrogène	4.2
azote	7.6
brome	43.8.

Le produit A avec de l'alcool abs. ordinaire semble ne pas contenir le corps D ou bien très peu, mais surtout les corps B et C.

Propriétés des corps B, D et C. On avait nommé provisoirement corps D celui avec 35 p.c. de carbone, B avec environ 26 et C avec environ 44 p.c. carbone.

Corps B. Le produit I a est un autre que le produit A VI, quoique les analyses s'accordent. Le produit I a fond à environ 102°. Le produit A VI commence à fondre un peu à environ 120°, plus à 152° et fond totalement à environ 177° (il commençait à se colorer à environ 115°). Produit I b (corps B.) fondait en partie à environ 117°; recristallisé il fondait en partie à 120.5°, totalement à 122°; après avoir été fondu il fondait à 121.5° en partie, totalement à 122°. Corps B préparé avec de l'alcool abs. ordinaire (C = 26.6 trouvé) commençait à fondre à 117.5°, et fondait totalement à 121.5°; après avoir été fondu il fondait totalement à 121°.

Une solution aqueuse du corps B ne donne pas le corps C en la chauffant au point d'ébullition. La solution ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent, ni l'eau-mère du produit A. Le corps B est soluble dans une lessive de potasse

à la température ordinaire après quelques heures de repos (de même le produit I a). Le liquide filtré ne donne pas de dépôt après neutralisation avec de l'acide chlorhydrique.

Le corps C est cristallin et flocconneux comme B et D. Il est (presque) insoluble dans l'eau bouillante; peu soluble dans l'alcool bouillant; insoluble dans l'acide chlorhydrique (dilué) et dans de la lessive de potasse. Il ne fond pas à 200° et reste incolore. Recristallisé de l'alcool (trouvé azote 14.9 p.c.) il ne fond pas encore à 210°, mais commençait à se décomposer à environ 270°.

Le corps D est encore très peu connu, et l'on ne saurait encore dire s'il forme une combinaison chimique ou un mélange. Le caractère en est un autre que du produit A, qui donne toujours avec de l'eau le corps C. En tout cas il a beaucoup de rapport avec le corps B.

Bromure de cyanogène avec l'alcool abs. ordinaire à 50° etc. A 80° l'alcool pur se comporte (quant à la formation de bioxyde de carbone et de bromure d'ammonium) presque comme l'alcool abs. ordinaire. En chauffant avec l'alcool abs. ordinaire (5 gr. de bromure sur 10 gr. d'alcool) dans une cornue fixée à un refrigérant ascendant (pourvu d'un tube placé dans du mercure), il n'y avait pas à 50° de formation de bioxyde de carbone et de bromure d'ammonium en quantité notable, et de même à 60°. La réaction commence plutôt entre 70° et 80°.

Bromure de cyanogène avec de l'alcool à la température ordinaire. Dans un tube scellé le bromure et l'alcool pur n'avaient pas formé de bromure d'ammonium après un repos d'environ six mois dans un endroit presque privé de lumière solaire. Placé dans un endroit en pleine lumière, de temps en temps en plein soleil pendant plusieurs heures de suite, il s'était déposé après plusieurs mois un peu de bromure d'ammonium. En évaporant le liquide après filtration dans un exsiccateur, il restait une masse gluante parsemée de cristaux; ceux ci séparés par du papier buvard,

avaient le caractére d'uréthane. Il n'y avait pas de pression sensible, en ouvrant le tube à la flamme.

Le produit brut avec de l'eau. Après évaporation de la solution alcoolique (filtrée du AzH_4Br) on avait la coutume, en traitant le produit brut qui restait, avec de l'eau, de frotter la masse assez longtemps avec une spatule en verre, ce qui paraissait favorable à la séparation du produit A. Mais une fois on ne faisait que laver la masse avec de l'eau pour enlever l'uréthane (et un peu de bromure d'ammonium); la partie insoluble (paraissant relativement plus dense) ne tardait pas à augmenter en volume sur le filtre rempli d'eau (voir plus haut). Ce produit A donnait relativement peu du corps B et D. Il se peut donc bien, que même A est un produit secondaire.

Le produit brut avec de l'éther absolu. En traitant le produit brut avec de l'éther absolu, il reste un corps insoluble, mais en quantité relativement petite (de même avec l'alcool pur). Ce corps fondait déjà au des sous de 100°, devenant solide de nouveau à 110° et fondant après à environ 140° en se colorant. Ce produit contient un peu de bromure d'ammonium, dont on pourrait le débarrasser par recristallisation d'alcool, qui du reste décompose peut-être la matière mère.

Il y a lieu de croire qu'au moins les corps B et D forment avec l'uréthane un combinaison assez complexe, et peut-être le corps C en fait aussi partie; ces corps provenant aussi du liquide alcoolique filtré furent par conséquent en solution.

Le produit A avec de l'alcool (et de l'eau). En chauffant, ce produit est en partie dissous et le liquide filtré donne une substance cristallisée (soluble dans de l'eau chaude), fondant à environ 100°. Dans les recherches ultérieures on suivra aussi ce chemin. Il serait bien préférable de traiter le produit brut par de l'éther absolu ou de l'alcool pur, mais dans ce cas trop de matière entre en solution, qu'on ne saurait séparer de l'uréthane et ce qui reste contient toujours un peu de bromure d'ammonium, assez difficile à

éliminer. Au contraire l'eau dissout facilement l'uréthane et le bromure d'ammonium. Le bromure de cyanogène resté en excès se volatilise, et est décomposé par l'acide sulfurique, en formant de l'acide bromhydrique (p.e. ainsi: $AzCBr + SO_2 . 2OH = HBr + CO_2 + SO_2 . AzH$). Dans la réaction de AzCBr avec de l'alcool il se forme probablement de l'acide bromhydrique (voir plus bas). En tout cas il pourrait être préférable de placer le liquide alcoolique filtré (du bromure d'ammonium) sous un exsiccateur avec du chlorure de calcium (je me propose d'en faire l'essai).

Séparation de l'uréthane et du bromure d'éthyle. Le produit brut (après évaporation de l'alcool filtré du bromure d'ammonium), donne avec de l'eau le produit A (voir plus haut). Le liquide aqueux filtré et placé sous un exsiccateur donne une masse cristalline, qui se dissout presque totalement dans de l'éther absolu (il reste un peu de bromure d'ammonium etc.). La solution éthérée placée sous un exsiccateur produit un résidu, qui traité avec un peu d'eau laisse non dissoute une petite quantité d'un produit, ayant le carractère du produit A. Si le produit brut est traité directement avec de l'éther absolu (voir plus haut), il se dissout relativement beaucoup de produit A, mais en traitant le résidu de la solution éthérée avec de l'eau, ce produit A ne se dissout pas.

En distillant l'alcool du liquide filtré (du bromure d'ammonium), en précipitant ce qui a passé par de l'eau etc., on peut en séparer le bromure d'éthyle. Le carbonate d'éthyle ne pouvait s'obtenir que par distillation du liquide alcoolique filtré à une température plus élevée, où il y a probablement déstruction des corps B, D et C; c'est pourquoi on n'a pas encore tenté d'isoler le carbonate d'éthyle. Ainsi il reste à démontrer, que le carbonate d'éthyle est ou n'est pas un produit de décomposition des corps formant le produit brut. Ce qui reste dans l'exsiccateur après l'évaporation du liquide alcoolique filtré, ne contient pas de carbonate d'éthyle comme tel.

Pour se faire un idée des quantités relatives de quelques produits formés, on a dosé de 4 tubes ensemble (chaque tube contenant 5 gr. de bromure de cyanogène sur 10 gr. d'alcool; fut chauffé 60 heures à 80°, voir plus haut):

a. la quantité de bromure d'ammonium après filtration de la solution alcoolique;

b. ce qui reste en évaporant l'alcool de lavage du bromure d'ammonium (uréthane et corps B, D et C);

c. ce qui reste en évaporant le liquide alcoolique filtré du bromure d'ammonium (uréthane et corps B, D et C);

d. le produit A en traitant le produit C par de l'eau à la température ordinaire (corps B, D et C).

e. produit A de *b* (corps B, D et C).

Alcool pur

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
1.	1.2 gr.	2.5 gr.	8.7 gr.	1.4 gr.	0.2 gr.
2.	1.0 „	2.7 „	9.1 „	1.7 „	0.2 „
3	1.1 „	2.8 „	10.3 „	1.5 „	0.2 „
4.	1.1 „	2.6 „	9.8 „	1.5 „	0.1 „
5.	1 „	2.9 „	10.1 „	1.5 „	0.2 „
6.	1.5 „	2.3 „	9.5 „	1.5 „	0.2 „

Alcool abs. ordinaire.

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
1.	2.3 gr.	2.2 gr.	9.3 gr.	1.3 gr.	0.1 gr.
2.	1.6 „	2.8 „	9.4 „	1.4 „	0.1 „
3.	2.3 „	2.2 „	9.4 „	1.3 „	0.2 „
4.	2.3 „	2.2 „	8.7 „	1.4 „	0.2 „
5.	2.6 „	2.0 „	8.1 „	1.5 „	0.1 „
6.	3 „	2.5 „	8.8 „	1.7 „	0.3 „

En retranchant la somme de *d* et *e* de *b* et c on a environ la quantité d'uréthane formée.

On a chauffé aussi quelques tubes jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de pression; un tube exigeait 288 heures, un autre 224 heures (5 gr. de bromure sur 10 gr. d'alcool pur). Calculé sur 4 tubes on trouvait pour:

a	*c*	*d*
7.8 gr.	5.4 gr.	0.4 gr.

b et *e* ne sont pas déterminés. On voit l'influence du temps assez clairement par la formation de plus du bromure d'ammonium, de moins du produit A et de moins d'uréthane.

Le chlorure de cyanogène avec de l'alcool. Cette réaction a été le sujet d'une étude faite par M. Wurtz [1]), comme on l'a déjà dit. Selon ce chimiste la réaction est favorisée par une chaleur modérée, d'environ 80°, de même que par la lumière solaire; quelques heures d'échauffement, ou quelques jours d'exposition à la lumière solaire suffisent. Plus tard [2]) ce chimiste crut observer, que l'addition d'une certaine quantité d'eau accélère la réaction. Plusieurs fois la réaction est comme spontanée et si énergique, que le réservoir scellé éclate [2]). D'àprès M. Wurtz il se dépose du sel ammoniac ($ClAzH_4$) et il se forme du chlorure d'éthyle et de l'uréthane [1]); auxquels ce chimiste [2]) a ajouté ensuite le carbonate d'éthyle. La méthode de séparation suivie fut celle-ci. En filtrant la liqueur du sel ammoniac, le liquide fut chauffé un peu pour chasser le chlorure d'éthyle, distillé ensuite pour séparer le carbonate d'éthyle et chauffé à la fin à environ 180° pour la distillation de l'uréthane. Il suit de là, que la formation d'autres combinaisons dût échapper à l'attention du chimiste distingué.

M. Wurtz [1]) donnait les équations suivantes (transformées dans la forme en usage à present):

$$CAzCl + 2\,(C_2H_5 . OH) = AzH_2 . CO . OC_2H_5 + C_2H_5Cl.$$
$$CAzCl + 2\,(C_2H_5 . OH) + H_2O = CO . 2\,OC_2H_5 + ClAzH_4.$$

Quelque temps après ce chimiste [2]) a donné au lieu de la première équation celle qui suit:

$$CAzCl + C_2H_5 . OH + H_2O = AzH_2 . CO . OC_2H_5 + HCl.$$

---

1) Compt. rend. **22**. 504 (1846).
2) Ann. d. Chem. u. Ph. **79**. 286 (1851).

On a aussi donné l'équation suivante [1]) comme celle de M. Wurtz:

$$CAzCl + 3\,(C_2H_5 . OH) = CO . 2\,OC_2H_5 + C_2H_5Cl + AzH_3,$$

mais nous ne l'avons pas trouvée dans les travaux de ce chimiste.

M. Cannizzaro a donné pour la réaction du chlorure de cyanogène sur l'alcool benzylique l'équation:

$$CAzCl + 2\,(C_7H_7 . OH) = AzH_2 . CO . O . C_7H_7 + C_7H_7Cl,$$

par conséquent la même que celle se trouvant dans le premier Mémoire de M. Wurtz.

Partie théorique des réactions préliminaires. La première réaction peut-être celle-çi:

$$\text{I.}\quad AzCBr + C_2H_5 . OH = BrH + AzCOC_2H_5,$$

ou la suivante:

$$\text{II.}\quad AzCBr + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + AzCOH,$$

ou bien les deux réactions pourraient se réaliser en même temps.

Afin d'avoir un point de départ, prenons l'équation II, en adoptant la transformation de AzCOH en OCAzH.

La présence de l'eau dès le début n'est pas une condition pour que la réaction puisse avoir lieu; car elle se développe d'une manière sensiblement pareille avec l'alcool pur, qu'avec l'alcool abs. ordinaire.

La formation d'uréthane peut se faire d'après l'equation connue:

$$OCAzH + C_2H_5 . OH = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

Le bromure d'éthyle BrC_2H_5 se trouve déjà dans l'équation II. Mais comment se forment le bromure d'ammonium. $BrAzH_4$ et le bioxyde de carbone CO_2?

---

1) Voir: Beilstein Handb. Org. Chem. 719 (1881), où est cité le Mémoire se trouvant dans les Ann. d. Chem. u. Ph. 79 (1851).

L'équation mentionnée plus haut (Br au lieu de Cl):

$$AzCBr + 3\,(C_2H_5 . OH) = CO . 2\,OC_2H_5 + C_2H_5Br + AzH_3(A)$$

ne donne qu'une explication imaginaire, en ce qu'elle est une équation sommaire, qui serait à analyser. En tout cas elle ne donne que de l'ammoniaque au lieu de $BrAzH_4$, et le carbonate d'éthyle se forme peut-être par suite d'une réaction ultérieure.

L'ammoniaque pourrait s'unir à OCAzH, mais on n'a pas trouvé d'urée. L'ammoniaque pouvait encore réagir sur le bromure de cyanogène mais la cyanamide et ses dérivés ne se sont pas rencontrés non plus; autrement la formation du $BrAzH_4$ ne saurait être expliquée par les réactions suivantes:

$$AzCBr + AzH_3 = BrH + CAz_2H_2$$
$$BrH + AzH_3 = BrAzH_4.$$

L'ammoniaque enfin réagirait en partie sur C_2H_5Br, mais jusqu'à présent on ne peut admettre la formation d'amines. L'équation A donc ne saurait être admise.

De quelque manière qu'on l'envisage, avec l'équation II (et A) la formation de $BrAzH_4$ et CO_2 ne saurait être posée; par conséquent l'équation II n'est pas à admettre.

Prendre dans l'équation de l'eau H_2O comme un des termes n'aurait plus de raison maintenant que l'on sait, que la réaction se fait aussi bien avec de l'alcool pur. Les équations *b* et *c* ne peuvent donc être considérées comme l'expression de la réaction. Reste l'équation I, et l'équation *a* voir pag. 79, mais celle-ci n'est qu'une équation sommaire. On a par conséquent à prendre en considération premièrement l'équation I:

$$AzCBr + C_2H_5 . OH = BrH + AzC . OC_2H_5,$$

cette réaction sera suivie de celle-ci:

$$BrH + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + H_2O.$$

Eh bien, on a démontré suffisamment, que le cyanate

normal d'éthyle peut s'unir avec de l'eau pour former de l'uréthane [1]):

$$AzCOC_2H_5 + H_2O = AzH_2 . CO . OC_2H_5,$$

Ces trois réactions se trouvent dans l'équation (voir plus haut):

$$AzCBr + 2\,(C_2H_5 . OH) = AzH_2 . CO . OC_2H_5 + BrC_2H_5 \text{ (a).}$$

Mais l'eau réagit aussi sur le bromure de cyanogène:

$$AzCBr + 2H_2O = BrAzH_4 + CO_2,$$

à décomposer ainsi:

a. $AzCBr + H_2O = BrH + AzCOH$
b. $AzCOH = OCAzH$
c. $OCAzH + H_2O = AzH_2 . CO . OH$
d. $AzH_2 . CO . OH = AzH_3 + CO_2$
e. $AzH_3 + HBr = BrAzH_4$.

L'uréthane peut aussi se former d'après l'équation:

$$OCAzH + C_2H_5 . OH = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

Ce ne serait qu'une hypothése à present, que de faire fonctionner les deux équations I et II en même temps.

On pourrait objecter, que même l'alcool dit pur, contient toujours des traces d'eau et que par conséquent la réaction puisse se réaliser ainsi (en concours avec l'équation II):

$AzCBr + 2H_2O = BrAzH_4 + CO_2$ (voir plus haut l'analyse), mais on voit de suite, qu'une petite quantité d'eau serait bientôt épuisée, le bioxyde de carbone CO_2 contenant l'oxygène, provenant de l'eau; et le bioxyde de carbone étant formé jusqu'à décomposition totale du bromure de cyanogène (en poursuivant naturellement la réaction jusqu'au bout).

La conclusion est donc, que la formation de l'uréthane $AzH_2 . CO . OC_2H_5$, du bromure d'ammonium $BrAzH_4$, du bromure d'éthyle BrC_2H_5 et du bioxyde de carbone CO_2, peut s'expliquer par les équations suivantes:

---

1) Voir ce Recueil T. I, p. 219.

$$AzCBr + C_2H_5 . OH = BrH + AzC . OC_2H_5.$$
$$BrH + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + H_2O.$$
$$AzC . OC_2H_5 + H_2O = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

Il n'est pas permis de contracter ces trois réactions en l'équation suivante:

$$AzCBr + 2\,(C_2H_5 . OH) = BrC_2H_5 + AzH_2 . CO . OC_2H_5 \; (a),$$

au cas où l'on veut faire connaitre le mécanisme des réactions, qui pourraient se passer d'après l'équation (*a*):

$$AzCBr + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + AzCOH$$
$$AzCOH + C_2H_5 . OH = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

de sorte que les résultats finals soient les mêmes. La formation de $BrAzH_4$ et CO_2 aura lieu suivant l'équation:

$$AzCBr + 2\,H_2O = BrAzH_4 + CO_2 \text{ (voir plus haut).}$$

L'uréthane peut se former aussi d'après l'équation (voir plus haut):

$$OCAzH + C_2H_5 . OH = AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

D'après ce qui précède, on voit, qu'il y aura du cyanate normal d'éthyle restant intact, car une partie de l'eau formée ($HBr + C_2H_5 . OH = H_2O + BrC_2H_5$) est utilisée par le AzCBr. Les corps B (D) et C peuvent en dériver. Toutefois il est possible, qu'il se forme de l'acide bromhydrique d'une autre manière (p. e. par suite de la réaction de AzCBr et $AzH_2 . CO . OC_2H_5$); en ce cas l'équation II pourrait être plus vraisemblable.

Sur les combinaisons B et D.

Les analyses avaient donné pour la composition du corps B (voir p. 69, 70 et 71):

	alcool pur *b*		alcool abs. ord.
	1.	2.	
carbone	26.7	26.5	26.6
hydrogène	4.4	4.6	4.2
azote	7.7	—	7.6
brome	—	—	43.8

Et pour le corps C:

	alcool pur lavé avec de l'eau.	chauffé avec de la lessive de potasse recristallisé de l'alcool.	alcool abs. ord. recristallisé de l'alcool.
carbone	44.0	—	44.3
hydrogène	7.6	—	7.3
azote	14.4	14.9	14.8; 14.5

En moyenne pour le corps B:

carbone	26.6
hydrogène	4.4
azote	7.65
brome	43.8
oxygène	17.6

et pour le corps C:

carbone	44.1
hydrogène	7.4
azote	14.6
oxygène	33.9

Formule du corps B. Pour le rapport des atomes on obtient:

carbone. hydrogène. azote. brome. oxygène.

$$\frac{26.6}{11.97} = 2.22;\ \frac{4.4}{1} = 4.40;\ \frac{7.65}{14.05} = 0.54;\ \frac{43.8}{79.75} = 0.54;\ \frac{17.6}{15.96} = 1.10.$$

On voit tout de suite que la formule est $C_xH_yAz_nBr_nO_2$, pour les valeurs de x, y et z on peut prendre 8, 15 et 4 et pour Az et Br 2, par conséquent la formule $C_8H_{15}Az_2Br_2O_4$, la formule $C_4H_8AzBrO_2$ p. e. n'est pourtant pas exclue:

	trouvé:	$C_8H_{15}Az_2Br_2O_4$ exige:	$C_4H_8AzBrO_2$ exige:
carbone	26.6	26.4	26.3
hydrogène	4.4	4.1	4.4
azote	7.65	7.7	7.7
brome	43.8	44.0	43.9
oxygène	17.6	17.6	17.5

On comprend que ce n'est qu'une formule empirique provisoire.

Formule du corps C. Pour le rapport des atomes on trouve:

carbone. hydrogène. azote. oxygène.

$$\frac{44.1}{11.97} = 3.68;\ \frac{7.4}{1} = 7.40;\ \frac{14.6}{14.01} = 1.04;\ \frac{33.9}{15.96} = 2.12,$$

concordant à peu près à la formule:

	trouvé:	$C_7H_{14}Az_2O_4$ exige
carbone	44.1	44.1
hydrogène	7.4	7.3
azote	14.6	14.7
oxygène	33.9	33.6.

La formule moléculaire et celle de la structure ne se font connaître, comme celles du corps B, qu'après l'étude des produits de décomposition, et en suivant une voie synthétique plus systématique, que celle qu'on a suivie. Il semble pourtant que les corps B et C d'après ces formules auront de l'analogie quant à la structure.

Les propriétés du corps C font penser à des combinaisons dérivées de chaînes formées, telles que p. e. l'éther de l'acide paracyanoformique: $Az_3C_3 . 3 (CO_5OC_2H_5)$.

CONCLUSIONS.

1. Afin de pouvoir expliquer dans la réaction du bromure de cyanogène avec l'alcool, la formation du bromure d'ammonium et du bioxyde de carbone, on doit admettre, en vue des faits connus, que les réactions primaires se réalisent ainsi:

a. $AzCBr + C_2H_5 . OH = BrH + AzCOC_2H_5$

b. $BrH + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + H_2O$

c. $AzCOC_2H_5 + H_2O = AzH_2 . CO . OC_2H_5$,

et la formation du bromure d'ammonium et du bioxyde de carbone peuvent avoir lieu suivant l'équation:

$$AzCBr + 2\ H_2O = BrAzH_4 + CO_2.$$

Au cas où l'acide bromhydrique se forme (comme source indirecte d'eau) par une autre réaction (p.e. par du bromure de cyanogène et de l'uréthane), on pourrait prendre les réactions suivantes en considération:

a'. $AzCBr + C_2H_5 . OH = BrC_2H_5 + AzCOH$
b'. $AzCOH = OCAzH$
c'. $OCAzH + C_2H_5 . OH = AzH_2 . CO . OC_2H_5$.

Les réactions a, b, c, aussi bien que a', b', c' sont comprises dans l'équation sommaire:

$$AzCBr + 2\,(C_2H_5 . OH) = BrC_2H_5 + AzH_2 . CO . OC_2H_5.$$

2. En filtrant la masse après réaction, en évaporant le liquide filtré, et en traitant le résidu avec de l'eau (à la température ordinaire), il reste un corps cristallisé (A), qui donne avec de l'eau chaude une combinaison cristallisée de la formule $C_8H_{15}Az_2Br_2O_4$ (qui fond à environ 121°—122°), restant un corps cristallisé, insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool bouillant (qui ne fond pas, mais se décompose à environ 270°) de la formule $C_7H_{14}Az_2O_4$ (ces formules sont plutôt empiriques et provisoires). Il se forme probablement encore une troisième combinaison. Le corps A pourrait être aussi une combinaison chimique, et même un produit secondaire d'une substance mère inconnue.

3. On n'a pas encore rencontré le carbonate d'éthyle $CO . 2\,OC_2H_5$ parmi les produits de réaction du bromure de cyanogène et de l'alcool (dans les circonstances mentionnées).

4. L'équation: $AzCCl$ (ou Br) $+ 3\,(C_2H_5 . OH) = CO . 2OC_2H_5 + C_2H_5Cl$ (ou Br) $+ AzH_3$ est à supprimer.

Utrecht, 19 Avril 1886. *Ce travail sera poursuivi.*

Sur une méthode nouvelle de polymériser le bromure de cyanogène, et sur la structure de quelques combinaisons cyanuriques.

PAR E. MULDER.

En chauffant le bromure de cyanogène dans un tube scellé de 130°—140°, il se forme d'après M. EGHIS [1]) une masse amorphe, fortement colorée, et en ouvrant le tube il y a de la pression pendant qu'il se dégage du gaz cyanogène, la masse étant colorée par du brome. Même en chauffant longtemps, une certaine quantité du bromure primitif resterait intact, c'est pourquoi ce chimiste chauffait le bromure de cyanogène avec de l'éther absolu, espérant obtenir ainsi un meilleur produit; et en effet en opérant de cette manière le bromure était transformé en une masse amorphe incolore, dont M. EGHIS faisait un dosage de brome, et qu'il faut considérer d'après lui comme un polymère du bromure de cyanogène de la formule $Az_3C_3Br_3$, donnant avec de l'eau à 100° de l'acide isocyanurique.

Comme on voulut préparer le polymère du bromure de cyanogène, on commença par suivre la méthode susdite avec de l'éther absolu (ce corps avait été purifié avec soin). Une solution de 8 gr. de bromure et de 16 gr. d'éther fut chauffée dans un tube scellé à 135° pendant huit heures. Mais au lieu d'une masse amorphe incolore, il s'était déposé une

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Jahrg. 2. S. 159.

quantité relativement très minime d'un dépôt fortement coloré, et le liquide était aussi très coloré. Le même résultat fut obtenu avec moins d'éther à savoir 4 gr. sur 8 gr. de bromure. En opérant de 120°—125° avec une solution de 9 gr. de bromure dans 5 gr. d'éther durant huit heures, on obtenait de nouveau un produit liquide coloré et bien peu d'un dépôt coloré; en chauffant la même masse ensuite à 130° pendant seize heures, la quantité de dépôt ne changeait pas sensiblement, la solution devenait plus colorée, et laissait dans un exsiccateur un liquide épais, fortement coloré (insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique dilué) d'une odeur pénétrante (on fait une étude de cette réaction). Ajoutons, qu'on se servait d'un bain d'huile, muni d'un régulateur (voir plus loin). On conclut du résultat obtenu, que M. Eghis a probablement travaillé dans d'autres conditions.

La méthode de chauffer le bromure de cyanogène seul fut alors suivie. Quelques expériences préliminaires faisaient connaître la température à polymériser. En chauffant à 130° pendant seize heures, et après à 135° pendant le même temps, afin de polymériser un peu de bromure non transformé, le tube ne pouvait pas être ouvert à la flamme, faute de pression. En chauffant directement à 135° il se manifestait une légère pression, conséquence d'une décomposition non désirable. Une température de 150° en produit davantage, et en ouvrant le tube des vapeurs s'échappent en abondance.

La masse obtenue (en chauffant d'abord à 130° et ensuite à 135°) affectait la couleur du brome, et était plus ou moins visqueuse, mais après quelques jours elle devenait dure comme de la pierre, pourtant facile à pulvériser. L'odeur caractéristique du bromure de cyanogène était absente, la masse fumait un peu à l'air humide en émanant de l'acide bromhydrique. Le point de fusion n'était pas à déterminer avec précision; à 118° la masse semblait se fondre partiellement, mais à 186° une partie restait encore solide, la couleur étant devenue très foncée.

I. Une quantité de 1.2092 gr. du produit (obtenu en chauffant d'abord à 130° et ensuite à 135°) donnait 0.5058 gr. de bioxyde de carbone;

0.6146 gr. donnait 67 c.c. d'azote à 5° et 762,78 mm. (corr.);

II. Dans une autre préparation 0.372 gr. de matière donnait 0.6583 gr. de bromure d'argent, contenant 0.2801 gr. de brome.

Calculé sur 100 p. on trouve:

	I.	II.	xBrCAz exige:
Carbone	11.4	—	11.3
Azote	13.3	—	13.2
Brome	—	75.3	75.4

Quand on chauffe le bromure de cyanogène à 135° pendant un temps bien long (p. e. 80 heures), il y a un peu de pression en ouvrant le tube, comme il est dit, et par conséquent on a affaire à une réaction secondaire. De temps en temps, en opérant de cette manière, il se forme alors en quantité relativement très restreinte, un corps incolore cristallisant en tablettes, et ne fondant pas encore à 200°. Ce corps n'a pas d'odeur à la température ordinaire, mais se volatilise à une température élevée, émanant des vapeurs d'une odeur pénétrante. Il est insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble, après quelque temps, dans de la lessive de potasse. La quantité de matière, dont on pouvait disposer, ne permettait pas d'en faire une analyse. Mais en suivant la methode susdite, et réitérant les opérations (qui consistent à sceller le tube et à le chauffer de nouveau) — peut-être serait-il avantageux de chauffer dans un courant d'un gaz inerte — on sera probablement en état d'en augmenter la production, et d'agrandir la connaissance de ce corps, qui sans doute est intéressant (cette combinaison a peut-être pour formule: $Az_3C_3 . 3 Br$, voir plus loin).

Méthode nouvelle de polymériser le bromure de cyanogène. Il suit de ce qui précède, qu'en chauffant le bromure de cyanogène il peut y avoir une réaction secon-

daire. Pour avoir un produit pur il serait avantageux de ne point chauffer du tout. Une étude poursuivie faisait voir un changement du bromure à la température ordinaire, et le corps en question avait une autre couleur, une couleur jaune clair; le produit obtenu en chauffant avait plutôt une couleur tirant sur l'orangebrun assez foncé. En conservant un tube scellé avec du bromure de cyanogène durant plusieurs mois, toute la masse est changée et est devenue d'une couleur jaune clair. En ouvrant le tube il n'y a pas de pression, et l'odeur caractéristique du bromure de cyanogène semble avoir disparu totalement. La polymérisation se réalise même à l'abri de la lumière solaire et de la lumière diffuse, dans une boite remplie de sable, étant bien fermée et placée dans un endroit obscur. Toutefois on avait de temps en temps un tube qui s'obstinait à une polymérisation; le bromure de cyanogène semblait pourtant de la même pureté chimique et était préparé sensiblement d'après la même méthode. Il semble pourtant qu'une petite quantité d'une certaine substance doit être présente pour mettre fin à l'état d'équilibre primitif, et on croit avoir trouvé cette substance. Du brome libre en petite quantité ajouté au bromure de cyanogène (resté inalteré pendant plusieurs mois) ne semblait pas provoquer la polymérisation pendant plusieurs mois, mais après ce temps celle-ci commençait et se propageait dans toute la masse du bromure enfermé dans un tube scellé. Le polymère du bromure de cyanogène, formé en le conservant pendant plusieurs mois à la température ordinaire, est une masse amorphe à ce qu'il semble, colorée en jaune. Il est peu cohérent, très facile à diviser (avec une baguette de verre enfoncée dans le tube). Placé dans de l'air humide il se décompose très lentement.

Les analyses suivantes ont été faites avec un même produit conservé environ pendant douze mois à la température ordinaire dans un tube scellé (d'autres tubes contenaient encore un peu du bromure primitif), et donnaient les résultats que voici:

0.8001 gr. de matière donnait 0.3296 gr. de bioxyde de carbone;

0.4335 gr. produisait 0.7683 gr. de bromure d'argent, correspondant à 0.3269 gr. de brome;

1.0053 gr. donnait 109.75 c.c. d'azote à 12.7° et 757.42 mm. (corr.);

0.5515 gr. donnait 60.5 c.c. d'azote à 12° et 754.48 mm. (corr.);

calculé sur 100 p. on obtient:

		xBrCAz exige:
Carbone	11.2	11.3
Azote	12.9, 12.9	13.2
Brome	75.4	75.4

Le dosage de l'azote ayant donné un résultat un peu trop bas, on en fit un second mais avec le même résultat. On pourrait soupçonner, que le produit contient encore une petite quantité de bromure de cyanogène non polymérisé libre et que par le courant du bioxyde de carbone un peu de ce bromure se volatilise; mais le produit n'a pas l'odeur pénétrante du bromure de cyanogène (voir plus bas). Le point de fusion ne peut être fixé. A la température d'environ 100° le produit fait mine de fondre un peu, et à environ 110° il fondait tout à fait (formant pourtant une masse plutôt visqueuse que liquide). Chauffé avec de l'éther absolu à 130° pendant 24 heures, la masse semblait ne pas changer sensiblement (voir plus haut). Une quantité de 1.7 gr. du produit fut chauffé avec 5 c.c. d'eau dans un tube scellé à 105° pendant 24 heures; la masse fut placée après dans le vide sec; puis on y ajouta une petite quantité d'eau (environ 4 c.c.) et on la décanta, il restait après dessiccation du reste environ 0.4 gr. d'acide cyanurique; le liquide donnait par évaporation environ 0.5 gr. d'un résidu, contenant du bromure d'ammonium. La théorie exige 0.69 gr. d'acide cyanurique pour la formule $Az_3C_3Br_3$.

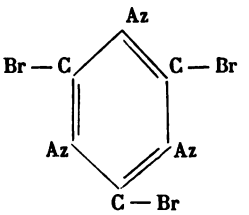
Une réaction bien caractéristique est celle avec l'eau à la

température ordinaire; le corps jaune donne alors entre autres produits du brome libre et du gaz (CO_2). Il faut quelques jours avant que cette réaction soit achevée, et quelques semaines, pour que la décomposition (sans gaz) soit totale. Le produit jaune change pourtant avec le temps, et offre à la fin plus de résistance à une décomposition sous l'influence de l'eau à la température ordinaire. Ajoutons, qu'une solution aqueuse, saturée de bromure de cyanogène exige plusieurs mois pour une décomposition totale à la température ordinaire, de sorte qu'on n'apercoit aucune bulle de gaz (aussi en présence d'un peu d'acide chlorhydrique).

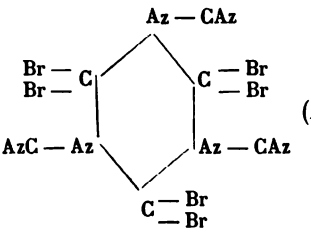
En chauffant le produit jaune dans le vide partiel jusqu'à environ 100° un peu de brome devient libre, et de plus il se sublime un peu de bromure de cyanogène AzCBr; à une température plus élevée il se sublime un autre corps cristallin et incolore, dont la quantité est relativement très minime par suite d'autres réactions, la masse se colorant de plus en plus.

L'iodure de cyanogène. Conservé dans un tube scellé pendant plusieurs mois, l'iodure ne change pas. Un peu d'iode libre ne semble pas favoriser la polymérisation.

Quelques considérations théoriques. L'état amorphe, la couleur jaune, la manière dont le produit de la polymérisation du bromure de cyanogène se comporte envers de l'eau et en le chauffant, ce corps étant formé à la température ordinaire, pourrait donner lieu à la supposition, que ce corps est probablement formé par une addition secondaire, la combinaison $Az_3C_3 . 3\,Br$ étant considérée comme addition primaire ($3\,AzCBr = Az_3C_3 . 3\,Br$). Le chlorure de cyanogène polymérisé forme aussi une combinaison cristalline et incolore, ayant en général un autre caractère. Partant de cette supposition, on peut admettre p. e. que le polymère $Az_3C_3 . 3\,Br$ (A.) s'est additionné un, deux ou trois molécules AzCBr en donnant un autre produit d'addition (B):

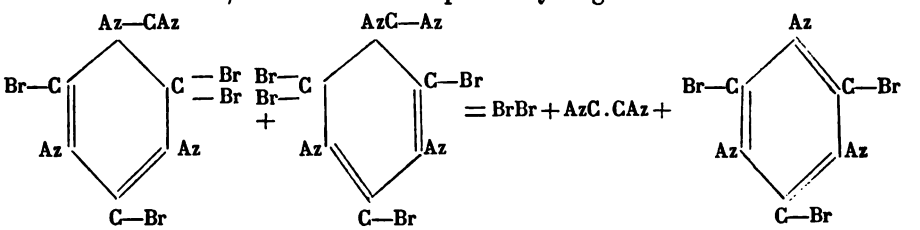


(A)



(B).

Le reste — CAz (— C ≡ Az) pourrait de nouveau s'additionner du AzCBr et former $-\overset{\overset{\displaystyle Br}{/}}{C} = Az - CAz$, et ainsi de suite, de sorte qu'on aurait pour ainsi dire une addition infinie. Mais en prenant la formule (B) et même au cas où la combinaison (A) n'eût additionné qu'une molécule de AzCBr, comme l'indique un peu l'acide cyanurique formé, on conçoit qu'en réagissant sur une autre molécule analogue, il pourrait naitre du brome libre d'une manière assez facile, et en même temps du cyanogène:



A une température élevée, des molécules de la formule (A) pourront réagir l'une sur l'autre et former des combinaisons bien complexes, mais la chance ne semble pas grande, que cette réaction s'accomplisse à la température ordinaire. Au contraire une combinaison d'addition secondaire telle que (B) peut donner lieu à la température ordinaire ou peu élevée à la formation de corps très complexes; à une température un peu élevée, le brome devient libre. Le produit jaune est peut-être un mélange de plusieurs corps chimiques. Avec de l'eau, du brome devient libre et il se développe du gaz (CO_2), même à la température ordinaire. Il semble, qu'on ait ici un exemple assez instructif de dissociation par suite d'addition. On pourrait se faire une

idée, comment une molécule du corps (A) serait en état de dissocier successivement une quantité non limitée de molécules de bromure de cyanogène AzCBr, par suite d'addition. Dans la nature organique, notamment dans la vie végétale, il y a certainement de ces sortes de corps (une partie des soi-disants ferments), que les matières albuminoïdes semblent faire naître, et peut-être ont elles aussi à un certain degré le pouvoir, de provoquer dans quelques circonstances de ces réactions décomposantes par suite d'addition.

Le chlorure de cyanogène semble se polymériser plus facilement que le bromure, ce dernier l'emporte sur l'iodure, qui a résisté jusqu'à présent à toute polymérisation. A ces combinaisons on donne les formules suivantes:

$$Cl - C \equiv Az \qquad Br - C \equiv Az \qquad (I - C \equiv Az);$$

dès que la polymérisation commence, les affinités de carbone et d'azote:

$$Cl - \underset{/}{C} = \underset{/}{Az} \qquad Br - \underset{/}{C} = \underset{\backslash}{Az}$$

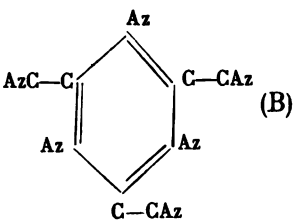
se combinent avec celles d'autres molécules.

La tendance d'une combinaison à se polymériser dépendra non seulement de la quantité d'énergie devenant libre, mais encore d'autres circonstances. Pour que la polymérisation (et toute autre addition) puisse commencer, il doit y avoir une tendance de dislocation (de sorte que p. e. $Cl - C \equiv Az$ tende à devenir $Cl - \underset{/}{C} = \underset{\backslash}{Az}$) et l'état de dislocation doit avoir atteint une certaine limite. La chaleur comme telle, suffit dans certains cas. Dans d'autres on a encore besoin d'une substance qui sert à provoquer la dislocation nécessaire, comme c'est probablement le cas avec le chlorure et le bromure de cyanogène, à la température ordinaire. Un corps qui pourrait s'additionner p. e. au bromure de cyanogène, sera capable de disloquer C et Az dans $Br - C \equiv Az$, de sorte que des molécules de $Br - \underset{/}{C} = \underset{\backslash}{Az}$ peuvent se combiner ensemble; un tel corps est p. e. le brome. Un polymère qui peut subir une addition (p. e. $Az_3C_3 . 3 Br$),

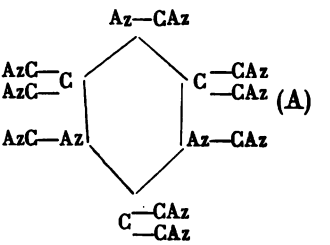
REFSF LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

peut par conséquent aussi avoir le pouvoir, de faire polymériser la combinaison génératrice (p. e. AzCBr), au cas qu'il ait la tendance de s'additionner avec celle-ci (dans notre cas avec AzCBr). Mais je n'insisterai pas plus longtemps sur ce chapitre important.

Il est facile de voir, que les combinaisons du reste AzC de cyanogène et des halogènes ont beaucoup d'analogie avec le cyanogène: AzC . CAz, le reste AzC se comportant en beaucoup de cas comme celui d'un halogène. Le cyanogène pourra donc se polymériser de la même manière et former par conséquent comme premier produit de condensation la molécule (B):



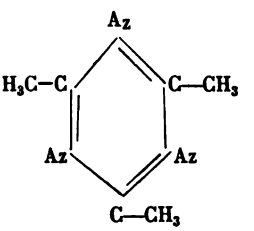
(B)



(A)

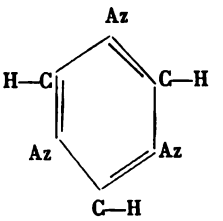
Peut-être le paracyanogène est il construit ainsi; toutefois il est possible, que ce corps possède encore une, deux ou trois (etc.) molécules de AzC . CAz (A), par suite d'addition (voir plus haut sur la structure du bromure de cyanogène polymérisé).

Les cyanalkines ont une structure analogue, p. e. la cyaméthine: $Az_3C_3 . 3 CH_3$ (formée par polymérisation du cyanure de méthyle ou acétonitrile: $AzC . CH_3$), à laquelle appartient la formule:

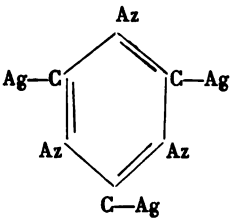


De même l'acide paracyanoformique: $Az_3C_3 . 3 (CO . OH)$.

Il peut se former un polymère [1]) de l'hydrure de cyanogène de la formule: $Az_3C_3H_3$. Il ne semble pas qu'on connaisse un fait, qui se déclare contre la formule de structure suivante:



La manière dont se comporte le cyanure d'argent [3]) en le chauffant, fait penser à la formation d'abord d'une combinaison $Az_3C_3Az_3$ ayant la structure:



En généralisant, on peut admettre l'existence d'une série de combinaisons de la formule: $Az_3C_3 . 3 R$, résultant de la polymérisation des corps de la formule: $AzC . R$, dans les quelles R représente le reste d'un élément, un alkyle, un alkoxyle etc.

L'analogie que l'azote possède avec le carbone quant à la formation de chaînes fermées avec six atomes en combinaison avec du carbone, tendance que le carbone comme tel manifeste dans plusieurs réactions, permet peut-être de poser la question, si le carbone libre ne serait pas un dérivé d'une chaîne avec six atomes, et si les allotropies du carbone ne

---

1) Voir: N. Handw. d. Chem. v. Fehling. Bd. II, S. 899; BEILSTEIN: Handb. Org. Chem. S. 67 (1881), où est donné la formule: $AzH_2 . CH (CAz)_2$.

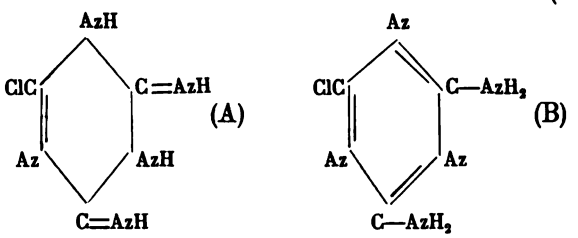
2) Voir: Dict. de Chim. de WURTZ (art. cyanogène) p. 1077.

seraient pas une sorte de ortho-, méta- et para-carbone [1]). Le caractère exceptionnel de cet élément rend du moins très probable, que le carbone ait une structure différant notablement de celle des autres éléments connus.

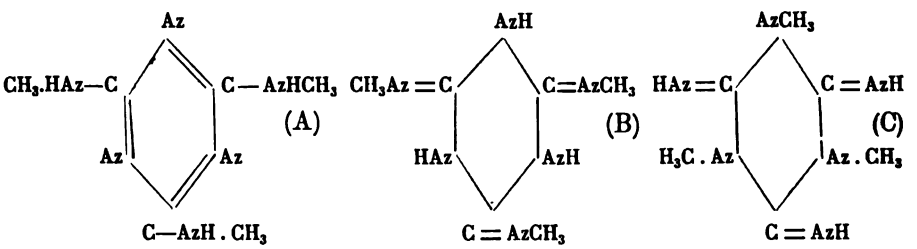
APPENDICE.

Après avoir écrit ce qui précède, on fit connaissance avec les mémoires instructifs de M.M. CLAËSSON (KLASON), HOFMANN et PONOMAREFF, qui nous font ajouter quelques mots.

En ce qui concerne la formule de structure de la chlorcyanamide [2]) on a dit [3]), que la formule de M. NENCKI (A.) peut bien être celle à adopter, mais qu'il se forme en tout cas d'abord une combinaison d'une autre structure (B.):



Quant aux trialkylmélamines, il peut en exister quantité d'isomères; prenons les trois suivants:



Les mélamines (A) et (B) peuvent donner avec de l'acide chlorhydrique du méthylamine et de l'acide cyanurique (normal ou iso).

---

1) Voir: „Considérations théoriques" Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas Tom. I, p. 86.

2) CLAËSSON: Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. 18. S. 496.

3) Versl. en Meded. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. 2de Reeks. 20, 405.

En faisant réagir de l'acide iodhydrique sur la combinaison: 3 AzC . 3 Cl. M. Claëssen obtint un corps, selon lui, de la formule 3 AzC . 3 I (tout en contenant un peu de chlore), produisant à une température relativement haute du paracyanogène, de la formule $(AzC)_3$. Qu'il nous soit permis de supposer, que la structure de ce paracyanogène soit plus compliquée. Même en partant de la formule 3 AzC . 3 I, il y aura probablement des réactions entre diverses molécules de ce corps, de sorte qu'il se forme une combinaison de chaines 3 AzC, dont il serait difficile de faire connaître le nombre. On se figure, que la structure du paracyanogène ordinaire serait tout autre (voir plus haut).

Ainsi que M. Claëssen, M. Hofmann [1]) donne aussi des arguments importants pour considérer la mélamine et quelques-uns de ses dérivés, formés en partant du polymère de chlorure de cyanogène comme des corps normaux. On avait donné pour ce dernier corps et la combinaison analogue du bromure [2]), les formules 3 AzC . 3 Cl et 3 AzC . 3 Cl, par conséquent on les avait considéré comme les combinaisons normales.

D'après la théorie il peut exister quatre acides cyanuriques [3]), dont deux mixtes, et comme on l'a dit, l'acide diéthylcyanurique [4]) pourrait être un dérivé d'un acide cyanurique mixte. M. Hofmann [5]) a fait connaître des combinaisons très intéressantes, dérivées d'acides cyanuriques mixtes.

M. Ponomareff [6]) donne un argument précieux pour la formule de structure de l'acide cyanurique, connu à l'état libre, notamment 3 AzC . 3 OH, en ce que le cyanurate d'argent produit avec l'iodure d'éthyle à la température

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem Gesellsch. Jahrg. 18, S. 2755, 2981.
2) Ce Recueil T. III, p. 307, 309.
3) Ce Recueil T. III, p. 347, 349.
4) Ce Recueil T. IV, p. 93.
5) l. c. Jahrg. 18. S. 3217.
6) l. c. Jahrg. 18. S. 3261.

ordinaire du cyanurate normal d'éthyle et très peu d'isocyanurate. Vue la manière différente dont se comportent les combinaisons AzCAg et AzCK envers l'iodure d'éthyle, il ne faut pas oublier qu'ici a été employé le cyanurate d'argent. Aussi l'acide cyanurique peut être un acide mixte. Mais un fait qui plaidera encore pour la formule 3 AzC . 3 OH est donné par M. CLAESSON [1]) qui démontrera dans un mémoire prochain, que la cyamélide est à considérer comme ayant la structure 3 CO . 3 AzH, ce qui fera sans doute une révolution dans plusieurs formules de structure adoptées jusqu'à présent par la plupart des chimistes. Rappelons, qu'on a démontré il y a quelques années [2]), que le cyanurate normal d'éthyle peut être distillé facilement sans se transformer en isocyanurate d'éthyle dans le vide partiel (40—50 mm.), et exister à l'état gazeux à une température relativement élevée (environ 235°) [3]). On avait pourtant attribué au commencement de ce travail trop d'importance au fait, que l'acide cyanurique ordinaire ne se combine pas avec le brome [4]); en revanche on a dit plus tard [5]), que l'acide diéthylcyanurique, dérivé du cyanurate normal d'éthyle, est à envisager comme normal ou mixte, et cela quoique cette combinaison ne donne pas un produit d'addition avec le brome. On avait en tout cas adopté pour l'acide cyanurique ordinaire la formule 3 CO . 3 AzH; et on attend avec impatience les résultats, certainement bien intéressants, de M. CLAESSON quant à la cyamélide. On se figure, que l'acide cyanurique ordinaire doit se transformer en cyamélide, avant de donner naissance à de l'acide isocyanique; en

1) J. f. pr. Ch. N. F. Bd. 33. S. 116.

2) Ce Recueil T. I. 202, 220.

3) On travaillait alors avec des quantités assez restreintes de cyanurate normal d'éthyle, ce qui explique peut-être en partie la différence entre quelques-uns de nos résultats et ceux de M. CLAESSON, en chauffant le cyanure sous la pression de l'air; mais cela ne fait rien au fait capital mentionné.

4) Ce Recueil T. I. 220.

5) Ce Recueil T. IV, p. 93.

supposant que la cyamélide soit à considérer comme 3CO.3AzH et l'acide cyanurique ordinaire comme 3 AzC . 3 OH.

Un fait concernant au plus haut degré le sujet de ce mémoire, est donné par M. Ponomareff [1]), en rapport avec la formation d'un polymère de bromure de cyanogène dans certaines circonstances, le bromure étant en solution éthérée. Ce polymère est cristallisé et peut être sublimé, par conséquent c'est un corps tout différent du polymère en question dans ce mémoire.

RÉCAPITULATION.

Ce qui précède peut se résumer ainsi:

1. On n'a pas réussi à polymériser le bromure de cyanogène en le chauffant avec de l'éther absolu.

2. En chauffant le bromure de cyanogène dans un tube fermé premièrement à 130° et ensuite à 135°, le tube ne pouvait pas être ouvert à la flamme, faute de pression. Le produit forme une masse amorphe, fortement colorée, ayant une composition qui correspond à la formule xAzCBr. Il ne contient pas de brome libre.

3. Chauffé à 135° pendant un temps très long, on voit quelquefois dans le tube une quantité restreinte d'un corps incolore et cristallisé, ne fondant pas encore à 200°, qui peut être sublimé à une température élevée.

4. En conservant à la température ordinaire dans un tube scellé, du bromure de cyanogène préparé par sublimation, sans prendre certaines précautions, le contenu change après plusieurs mois en une masse légèrement colorée en jaune et amorphe, ayant une composition correspondant à la formule xAzCBr.

5. Le bromure de cyanogène préparé de manière à ce qu'il soit chimiquement pur, reste inaltéré.

6. Une très petite quantité de brome libre peut provoquer la dite polymérisation.

---

1) l. c.

7. Le brome semble plutôt avoir une tendance à former un produit d'addition avec le bromure de cyanogène AzCBr, et provoquer par là une polymérisation. Car dans une expérience avec du bromure de cyanogène pur, et un peu de brome, on voyait pendant quelques mois ça et la des gouttelettes d'une couleur très foncée, et après, commençait la polymérisation.

8. Le produit se caractérise surtout par la réaction avec de l'eau à la température ordinaire, avec laquelle il donne entre autres du brome libre, de l'acide cyanurique et du gaz (CO_2). A une température un peu élevée du brome devient libre aussi.

9. On considère cette réaction comme un exemple instructif d'une dissociation par suite d'addition.

10. On se figure, que de telles réactions jouent un rôle important, notamment dans la vie végétale.

Le produit polymérisé semble être pour la plus grande partie un produit d'addition secondaire de la formule $Az_3C_3 . 3 Br$, AzCBr. Avec le temps pourtant il change, en ce qu'il offre alors plus de résistance à une décomposition par de l'eau à la température ordinaire avec développement de gaz (se transformant peut-être de plus en plus en $Az_3C_3 . 3Br$).

12. Il semble exister plusieurs paracyanogènes. Le paracyanogène ordinaire a probablement pour formule $Az_3C_3 . 3 AzC$ (peut-être $Az_3C_3 . 3 AzC . xAzC$), appartenant à la même catégorie de combinaisons, que p. e. le polymère du chlorure de cyanogène $Az_3C_3 . 3 Cl$ etc., de la formule générale $Az_3C_3 . 3 R$, R étant un élément, un alkyle, ou un alkoxyle etc. Les cyanalkines (p. e. $Az_3C_3 . 3 CH_3$) ont une structure analogue, et de même probablement l'acide paracyanoformique $Az_3C_3 . 3 (CO . OH)$ et le polymère de l'hydrure de cyanogène auquel on peut donner la formule $Az_3C_3 . 3 H$.

Utrecht, 19 Avril 1886.

Etude sur les propriétés de l'acide cyanurique normal et de ses dérivés,

PAR E. MULDER.

Suite [1]).

Le but principal des recherches suivantes était de doser la teneur du produit brut en cyanurate normal d'éthyle et de répéter le même dosage après un assez long intervalle de temps, afin de savoir, si le cyanurate augmente d'une manière notable, d'où il serait permis de conclure, quoique indirectement, que le cyanate normal d'éthyle forme une partie du produit brut. Après les expériences précédentes, la présence de cyanate dans le produit brut avait beaucoup de probabilité, mais on ne l'avait pas encore démontré d'une manière satisfaisante.

Les dosages sont exécutés pour la plus grande partie avec de l'eau de brome et du sublimé corrosif. On a tenté pourtant aussi d'autres méthodes, dont on parlera également.

Les dosages du produit de la préparation I et II ont rapport à un produit brut, dont on ne préparait chaque fois qu'environ 12 gr. à la fois (voir plus loin).

Préparation I. A. Une quantité de 2.035 gr. de produit brut frais donnait 0.275 gr. de dépôt (réduit après trois

---

1) Voir ce Recueil III, p. 287.

jours à 0.274 gr.) avec de l'eau de brome, donc 0.0338 gr. sur 0.15 gr. du produit (abstraction faite de l'alcool, soit 40 p.c.), ou sur 1 gr. du produit (sans alcool) 0.22 gr. de dépôt.

Une quantité de 2.042 gr. du même produit (avec l'alcool) produisait avec du sublimé corrosif en solution aqueuse 0.604 gr. de précipité, par conséquent sur 0.15 gr. du produit (sans alcool) 0.739 gr., ou sur 1 gr. 0.49 gr. de précipité.

B. Après un an de repos 2.002 gr. du même produit (avec l'alcool) donnait avec l'eau de brome 0.456 gr. de dépôt (réduit après trois jours à 0.437), donc 0.0569 gr. sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.38 gr. sur 1 gr. de produit.

Une quantité de 2.010 gr. donnait 0.642 gr. de précipité avec du sublimé corrosif, par conséquent sur 0.15 gr. du produit (sans alcool) 0.0794 gr. ou sur 1 gr. du produit 0.53 gr. de la combinaison. Sur 1 gr. du produit brut (abstraction faite l'alcool), on obtient par conséquent:

Préparation I.

	eau de brome.	sublimé corrosif.
A	0.22 gr.	0.49 gr.
B (après un an)	0.38 „	0.53 „

Préparation II. A. D'un autre produit brut frais 2.001 gr. donnaient avec l'eau de brome 0.414 gr. de dépôt (réduit après trois jours à 0.404 gr.); donc 0.0517 gr. de dépôt sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.34 gr. sur 1 gr. de produit.

Une quantité de 2.021 gr. produisait 1.007 gr. de précipité avec le sublimé corrosif, donc 0.124 gr. sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.8 gr. de précipité sur 1 gr.

B. Après environ une année 1.952 gr. du même produit brut donnait avec l'eau de brome 1.047 gr. de dépôt (réduit en trois jours à 1.021); donc 0.134 gr. de dépôt sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.89 gr. de dépôt sur 1 gr.

Une quantité de 1.963 gr. produisait 1.397 gr. de précipité avec le sublimé corrosif, donc 0.177 gr. sur 0.15 gr.

du produit (sans alcool), ou 1.1 gr. sur 1 gr. du produit. Calculé sur 1 gr. du produit (abstraction faite de l'alcool) on obtient:

Préparation II.

	eau de brome.	sublimé corrosif.
A	0.34 gr.	0.8 gr.
B (après un an).	0.89 „	1.1 „

La polymérisation du cyanate normal d'éthyle semble être bien capricieuse. Par exemple, on voulut travailler avec une quantité relativement grande de produit brut frais pour le but mentionné, et la préparation fut faite exactement dans les mêmes circonstances si ce n'est qu'une quantité plus grande (50 gr.) fut préparée à la fois; et avec quel résultat:

Préparation III. A. Une quantité de 1.949 gr. du produit brut frais donnait 1.03 gr. de précipité avec le sublimé corrosif; donc 0.132 gr. sur 0.15 gr. du liquide (sans alcool), ou 0.88 gr. sur 1 gr. du produit.

B. Après 4 mois 1.929 gr. donnait 1.037 gr. de précipité; par conséquent 0.134 gr. sur 0.15 gr. du mélange (sans alcool), ou 0.89 gr. sur 1 gr. du produit.

Une quantité de 1.923 gr. produisait avec l'eau de brome 0.805 gr. de dépôt; cela fait 0.104 gr. sur 0.15 gr. du liquide (sans alcool), ou 0.69 gr. sur 1 gr. du liquide.

C. Après 12 mois (en tout 16 mois) 2.012 gr. du même produit donnaient 1.103 gr. de précipité avec le sublimé corrosif, donc 0.137 gr. sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.91 gr. sur 1 gr. du liquide.

Une quantité de 1.092 gr. du même produit produisait 0.832 gr. de dépôt avec l'eau de brome (réduit après deux jours à 0.796); ce qui correspond à 0.104 gr. de dépôt sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 0.69 gr. sur 1 gr. du mélange.

Sur 1 gr. du produit (sans alcool) on a par conséquent:

Préparation III.

	eau de brome.	sublimé corrosif.
A	—	0.88 gr.
B (après 4 mois)	0.69 gr.	0.89 „
C (après 12 mois, total 16 mois).	0.69 „	0.91 „

Préparation IV. A. Une quantité de 1.954 gr. d'un nouveau produit brut frais (de même 50 gr. environ à la fois) donnait 0.861 gr. de dépôt avec de l'eau de brome, coïncidant avec 0.11 gr. sur 0.15 gr. du liquide à examiner (abstraction faite d'alcool), ou 0.73 gr. sur 1 gr. du produit.

2.019 gr. produisaient 1.461 gr. de précipité avec le sublimé corrosif; c'est 0.18 gr. sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 1.2 gr. sur 1 gr. du produit liquide.

B. Après une année 1.986 gr. du même produit brut donnait avec l'eau de brome 1.095 gr. de dépôt (réduit après deux jours à 1.073), équivalant avec 0.137 gr. sur 0.15 gr. du corps à examiner (sans alcool), ou 0.91 gr. sur 1 gr. de ce produit.

1.993 gr. produisait 1.46 gr. de précipité avec du sublimé corrosif; c'est 0.183 gr. sur 0.15 gr. du produit (sans alcool), ou 1.22 gr. sur 1 gr. du produit.

Sur 1 gr. du produit liquide (abstraction faite d'alcool), on a:

Préparation IV.

	eau de brome.	sublimé corrosif.
A	0.73 gr.	1.2 gr.
B (après un an).	0.91 „	1.22 „

Afin de faciliter la comparaison des résultats on calculera la quantité de cyanurate normal d'éthyle correspondant à celle des précipités avec de l'eau de brome et du sublimé corrosif. Une quantité de 1 gr. de cyanurate normal d'éthyle donne [1]) en moyenne 1.48 gr. de dépôt, avec l'eau de brome et avec une solution de sublimé corrosif 2.075 gr. de préci-

---

1) Ce Recueil III, 291.

pité. La combinaison amidée est considerée comme étant du cyanurate normal d'éthyle. La teneur en ce cyanurate sur 100 p. du produit (abstraction faite d'alcool, soit 40 p. c.) est alors:

préparation I.

	eau de brome.	sublimé corrosif.
A	14.7 p. c.	23.6 p. c.
B (après un an).	25.6 „	25.5 „

préparation II.

A	22.9 p. c.	38.5 p. c.
B (après un an).	60.1 „	53.0 „

préparation III.

A	—	42.4 p. c.
B (après 4 mois).	46.6 p. c.	42.8 „
C (après 12 mois, total 16 mois).	46.6 „	43.8 „

préparation IV.

A	49.3 p. c.	57.8 p. c.
B (après un an).	61.4 „	58.7 „

On a eu jusqu'à présent plus de confiance dans la méthode de dosage du cyanurate par l'eau de brome, que par le sublimé corrosif. Au cas où le cyanate est en excès il arrive quelquefois avec le sel mercurique, que rien n'est précipité qu'après repos, la solution étant opalescente. On suppose, que le sublimé corrosif peut aussi entraîner avec le cyanurate, du cyanate, ce qui expliquerait les valeurs de 23.6; 38.5 et 57.8 des prép. I, II et IV.

Les dosages avec l'eau de brome, et en quelque sorte ceux aussi avec le sublimé corrosif, semblent confirmer ce qu'on a dit, il y a quelques années, que le cyanurate forme peut-être une sorte de combinaison avec le cyanurate [1]), notamment dans le corps de Cloëz; ici cette combinaison se

1) Ce Recueil I 209, 210; II, 153.

trouverait dans le produit brut. Peut-être l'alcool n'est pas tout à fait indifférent, comme c'est probablement le cas avec le produit frais (dans les circonstances ordinaires), étant pour la plus grande partie formé d'une sorte de combinaison avec le cyanate: $AzOC_2H_5 . C_2H_6O$.

Il semble donc que la polymérisation peut être arrêtée (ou du moins peut aller très lentement), toutefois, quand on n'attribue pas le déficit à d'autres combinaisons que le cyanate.

Autres méthodes de dosage. Acide chlorhydrique. Le même produit qui donnait 0.88 gr. de précipité avec le sublimé corrosif sur 1 gr. du produit (sans alcool) produisait, placé avec de l'acide chlorhydrique fumant sous un exsiccateur, sur 2.023 gr. du produit (avec alcool) un résidu de 0.746 gr. qui semble contenir presque exclusivement de l'acide cyanurique. Cela fait sur 1 gr. du produit (abstraction faite de l'alcool) 0.61 gr. de résidu. Une quantité de 1 gr. de cyanurate normal d'éthyle donnait dans les mêmes circonstances 0.6 gr. d'acide cyanurique. Cette méthode pourrait servir pour le dosage de cyanurate et cyanate ensemble; on doit en faire pourtant une étude spéciale.

Lessive de soude. En saponifiant avec une lessive de 0.4 gr. de sodium sur 12 c. c. d'eau, à la température ordinaire, une quantité de 2.034 gr. du même produit (avec alcool) donnait après saponification pendant 12 semaines 0.187 gr. d'acide diéthylcyanurique, ou 0.153 gr. de cette combinaison sur 1 gr. du produit (sans alcool). Le temps a pourtant une grande influence. Car 1.993 gr. du même produit (avec alcool) saponifié pendant 4 semaines (produisait 0.364 gr. d'acide diéthylcyanique; saponifié pendant 2 jours 2 gr. donnaient 0.378 gr. de cette combinaison, et pendant 1 jour 2.008 gr. du produit donnaient 0.312 gr. (dans ces deux dosages la masse fut agitée de temps en temps). La température aussi aura de l'influence.

Comme contrôle on a saponifié du cyanurate normal d'éthyle. Une quantité de 1.013 gr. de cyanurate fut saponifiée pendant un mois, autant que possible dans les mêmes circonstances,

et donnait 0.647 gr. du diéthylcyanurate; en saponifiant en deux jours, on obtint 0.837 gr. de cette combinaison sur 1 gr. de cyanurate normal d'éthyle. On voit par ce qui précède, que la méthode de saponification sera assez difficile à appliquer, si non pour une saponification totale (voir plus loin).

Le diéthylcyanurate se transforme probablement de plus en plus en monéthylcyanurate. En saponifiant aussi du même produit brut (voir plus haut) avec une lessive de soude deux fois plus forte (0.8 gr. de sodium sur 12 c. c. d'eau), toujours à la température ordinaire, pendant un mois; la quantité de diéthylcyanurate fut trop restreinte pour la peser, et après quelques semaines de repos une autre combinaison cristallisait en cristaux efflorescents, probablement du monéthylcyanurate. Voulant connaître cette combinaison, on saponifiait une assez grande quantité d'un produit de la même manière. Mais par malheur on l'avait conservé trop longtemps, et en neutralisant la masse il se déposait le sel bien connu de l'acide cyanurique, $C_3AzH_2NaO_3$; en d'autres termes, la saponification fut totale.

Saponification du produit brut par de la potasse dans l'alcool à la température ordinaire[1]). Il se dépose après quelque temps une combinaison cristallisée en quantité relativement restreinte, à savoir environ 0.23 gr. de 24 gr. du produit brut (avec l'alcool) comme second dépôt et 0.3 gr. comme premier dépôt. Ce dernier, aussi très soluble dans l'eau, donnait en solution aqueuse avec de l'alcool un dépôt liquide, ce qui n'est pas le cas avec le second précipité. Ni l'un ni l'autre ne semble être du cyanate de potassium OCAzC ou en contient une quantité minime. En solution aqueuse le second dépôt donnait avec de l'acide chlorhydrique, du bioxyde de carbone et avec la liqueur de Nessler la réaction d'ammoniaque ou d'amine (ce qui n'est pas le cas sans acide); la combinaison pourrait être p. e. AzH_2. CO. OK, ou AzCOK, inconnu jusqu'ici.

---

1) Ce Recueil T. III. 308.

La solution du second dépôt donne dans un tube d'essai avec de l'acide chlorhydrique la réaction de l'ammoniaque ou d'une amine d'une façon très intense. La solution a aussi cette odeur pénétrante, dont on a déjà parlé.

Tout porte à croire jusqu'à présent, que le cyanate normal d'éthyle $AzCOC_2H_5$ n'est pas transformé en (AzCOK, devenant) OCAzK, mais qu'il y a décomposition dans un autre sens (peut-être isomérisation en partie de $AzCOC_2H_5$ en $CAzOC_2H_5$ un dérivé d'une carbylamine, donnant cette odeur pénétrante).

Saponification du produit brut par une solution aqueuse de soude.

Une quantité d'environ 72 gr. de produit brut fut saponifiée par de la soude en solution aqueuse (0.8 gr. de sodium sur 12 c.c. d'eau) (voir p. 105), neutralisée après saponification totale avec de l'acide chlorhydrique, évaporée pour la plus grande partie sur un bain-marie, et à l'eau-mère (du chlorure de sodium) fut ajouté du chlorure de platine; mais la quantité déposée d'un sel double de platine (même en ajoutant de l'alcool) ne permettait pas d'en faire les analyses nécessaires.

Cyanurate normal d'éthyle et acide chlorhydrique[1]) (suite). Une quantité de 0.914 gr. du cyanurate augmentait de 0.183 gr. en poids par le gaz chlorhydrique ou 16.6 p. c. calculé sur le produit d'addition. Placé sous un exsiccateur avec de la chaux, le poids restait constant de 0.786 gr., il y avait donc une perte de 0.128 gr. ou 14.1 p.c. Il s'était formé probablement $Az_3C_3\ 3\ OC_2H_5\ .\ HCl$ se décomposant en C_2H_5Cl et $Az_3C_3\ .\ 2\ OC_2H_5\ .\ OH$ (ou mixte). Dans cet essai le cyanurate fut fondu afin de faciliter l'absorption du gaz; mais la masse ne tarda pas à devenir visqueuse. Dans l'expérience suivante on chauffait à environ 35°, donc assez près de la température de décomposition du produit d'addition. Dans ces circonstances 1.0155 gr. de cyanurate

---

1) Voir ce Recueil III, 305.

augmentait de 0.3145 gr. ou de 23.6 p. c., calculé sur le produit d'addition; après un repos de quelques mois le poids restait constant avec 0.805 gr. par conséquent il y avait une diminution de 0.2105 gr. Il s'était donc formé $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . 2 HCl$ se transformant en $2 C_2H_5Cl$ et $Az_3C_3 . OC_2H_5 . 2 OH$ (ou mixte).

La combinaison $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . HCl$ exige 14.6 p. c. et $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . 2 HCl$ 25.4 p. c. d'augmentation en poids du cyanurate. Le produit d'addition cristallisé obtenu dans de l'éther absolu, contenait 21.8 p. c. de gaz chlorhydrique. Après un repos de plusieurs mois le poids primitif 1.043 gr. (après addition de 1.335 gr.) diminuait jusqu'à 0.862 gr., donc une perte de 0.181 gr. Il s'était formé probablement $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . 2 HCl$, se transformant en $2 C_2H_5Cl$ et $Az_3C_3 . OC_2H_5 . 2 OH$ (ou mixte). Les produits d'addition du cyanurate d'éthyle et de HCl sont peu stables.

En partant de la combinaison $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . HgCl_2$, elle devint à demi-fluide dans un atmosphère de gaz chlorhydrique (en refroidissant comme toujours par de l'eau); une quantité de 0.493 gr. augmentait de 0.039 gr., par conséquent 7.9 p.c. ($Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . HgCl_2 . HCl$ exige 7.5 p.c.). Après un an de repos le poids était resté tant soit peu constant. Dans un autre essai (0.4605 gr. de la combinaison augmentait de 0.04 gr.) le résultat fut à peu près le même. On s'étonne, que le poids n'ait pas diminué d'une manière sensible, car la combinaison $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . HgCl_2$ fond à environ 115°, et puisque la masse devint à moitié fluide par le gaz chlorhydrique, il semble assez probable, que la combinaison $Az_3C_3 . 3 OC_2H_5 . HgCl_2$ ait été détruite. Il va sans dire, que l'acide chlorhydrique en excès fut remplacé par de l'air sec.

Acide diéthylcyanurique avec l'acide chlorhydrique. Une quantité de 0.8126 gr. augmentait en poids de 0.1528 gr. ou 15.8 p. c. du produit d'addition (la formule $Az_3C_3 . 2 ClC_2H_5 . OH . HCl$ (ou mixte) exige 18.9 p. c.). Après environ un an, le poids restait constant avec 0.651 gr., donc une diminution de 0.1616 gr. du poids primitif. Il pourrait

se former probablement $Az_3C_3 . 2\,OC_2H_5 . OH . HCl$ (ou mixte), se transformant en $Az_3C_3 . OC_2H_5 . 2\,OH$ (ou mixte) et C_2H_5Cl.

Cyanurate normal d'éthyle et iodure d'éthyle. Le cyanurate est très-soluble dans l'iodure d'éthyle, en rapport du poids d'une mol. de cyanurate dans celui d'une mol. de l'iodure ($Az_3C_3 . 3OC_2H_5 = 212{,}64$; $C_2H_5I = 155.47$ p.) et encore en moins d'iodure. Chauffés dans les proportions d'une mol. de chacun d'eux, à 110° pendant 32 heures, une partie était cristallisée, l'autre fluide (à 80° tout restait liquide, à 100° seulement il y avait un dépôt très restreint). On suppose, qu'en chauffant il n'y ait pas formation d'un produit d'addition atomique, mais probablement formation d'isocyanurate d'éthyle (le point de fusion que j'ai trouvé à 81°.5 même après une recristallisation de l'eau s'écartait pourtant assez de celui de ce corps, mais cela tient peut-être à un mélange d'un peu de cyanurate normal). On n'a pas poursuivi cette réaction, qui est encore à étudier.

Monamidocyanurate d'éthyle [1]). Cette combinaison se forme encore, par de l'ammoniaque assez dilué, 20 gr. de 6.05 p.c. et 100 gr. d'eau sur 5 gr. de cyanurate normal d'éthyle (dans l'essai antérieur 22 gr. d'ammoniaque de 6.05 p.c. sur 5.34 gr. de cyanurate) à la température ordinaire (dans un tube scellé).

CONCLUSIONS.

Ce qui précède semble pouvoir conduire aux résultats suivants:

1. En laissant séjourner du produit brut frais un temps assez long, la quantité de cyanurate normal d'éthyle semble pouvoir augmenter d'une manière très sensible, d'où on pourrait conclure, que le produit brut frais contient du cyanate normal d'éthyle.

---

1) Voir ce Recueil III, 304.

2) Voir ce Recueil III, 306.

2. Si l'on veut travailler avec le cyanate normal d'éthyle, qu'on se procure du produit brut frais, mais qu'on n'en prépare qu'environ 12 gr. à la fois.

3. La méthode de dosage du cyanurate normal d'éthyle avec de l'eau de brome est préférable à celle avec du sublimé corrosif, qui a ses anormalités. La méthode de saponification à la température ordinaire avec de la soude en solution aqueuse ne saurait donner des résultats précis, pourvu qu'on saponifie totalement, le cyanurate $Az_3C_3 . 3\,OC_2H_5$ passant par $Az_3C_3 . 2\,OC_2H_5 . OH$ (ou mixte) et $Az_3C_3 . OC_2H_5 - 2\,OH$ (ou mixte) en $Az_3C_3 . 3OH$ (ou $3\,CO . 3\,AzH$). La méthode de saponifier à la température ordinaire avec de l'acide chlorhydrique fumant peut être applicable au cas où l'on voudrait doser ensemble le cyanurate et le cyanate.

4. En saponifiant totalement avec de la lessive de soude à la température ordinaire, en neutralisant après (du bioxyde de carbone devient libre) en filtrant et en évaporant le liquide filtré pour la plus grande partie, le reste donne avec le chlorure de platine une quantité relativement restreinte d'un sel double, ne permettant pas, même en partant d'environ 72 gr. de produit brut, d'en faire les analyses nécessaires.

5. En saponifiant par de la potasse dans l'alcool à la température ordinaire, et en laissant se déposer en partie la combinaison cristalline, on n'y a pas trouvé de cyanate de potassium en quantité appréciable, et le dépôt total ne dépasse pas quelques décigrammes, partant d'environ 24 gr. de produit brut. D'après ses réactions, elle semble être, du moins en partie, $AzH_2 . CO . OK$.

6. Le cyanurate normal d'éthyle $Az_3C_3 . 3\,OC_2H_5$ peut absorber, 1 HCl ou 2 HCl et former $Az_3C_3 . 3\,OC_2H_5 . HCl$ et $Az_3C_3 . 3\,OC_2H_5 . 2\,HCl$, se transformant à la température ordinaire comme il semble en C_2H_5Cl et $Az_3C_3 . 2\,OC_2H_5 . OH$ (ou mixte) et $Az_3C_3 . OC_2H_5 . 2\,OH$ (ou mixte). L'acide diéthylcyanurique peut absorber 1 HCl et former $Az_3\,C_3 . 2\,OC_2H_5 . OH . HCl$ devenant $Az_3C_3 . OC_2H_5 . 2\,OH$ (ou mixte).

7. Le cyanurate normal d'éthyle est très soluble dans

l'iodure d'éthyle. Une solution bien diluée d'ammoniaque peut encore convertir le cyanurate en monamidocyanurate d'éthyle.

Dans une étude prochaine on donnera entre autres résultats, ceux de la saponification des produits de la préparation III et IV avec de l'acide chlorhydrique fumant, à la température ordinaire, afin de savoir, si en réalité 40—50 p. c. de cyanurate normal d'éthyle sont restés intacts. Ces essais exigent quelques mois pour les accomplir.

Utrecht, 19 avril 1886.

Sur la décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassiques sous l'influence de la chaleur.

PAR A. C. OUDEMANS JR.

Parmi les méthodes pour la préparation du chlore, indiquées dans les traités de chimie inorganique, comme dans celui de M. MICHAELIS (édition nouvelle du manuel de GRAHAM-OTTO), il y en a une qui consiste dans la décomposition du chlorochromate potassique sous l'influence de la chaleur. Selon cet auteur le sel nommé, exempt d'eau de cristallisation, abandonne à 100° C. tout son contenu en chlore, en donnant un courant de gaz pur et sec.

Depuis longtemps cette assertion me paraissait mal fondée; la grande affinité du chlore pour les métaux alcalins semblait être à mon idée en contradiction avec la réaction indiqueé. C'est ce qui me porta enfin à une recherche dont je donne les résultats ici.

Avant d'entrer en matière je me permettrai de rappeler les faits qui ont été constatés jusqu'ici par d'autres chimistes, concernant la décomposition du chlorochromate par la chaleur. M. SCHAFARIK [1]) en voulant s'assurer si le sus-dit sel, chauffé

---

1) Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften. Wien. **47**. 2e Abth. p. 255.

dans des appareils en verre se décomposait en chromate potassique et en chlorure chromylique, réaction qui pourrait s'accomplir selon l'équation:

$$2\left(\mathrm{Cr\,O_2} < \begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right) = \mathrm{CrO_2Cl_2} + \mathrm{CrO_4K_2},$$

obtint pour résultat, que le sel après la fusion séparait de l'oxyde chromique et qu'il ne se formait que des traces de chlorure chromylique.

M. A. Streng [1]) prétend, qu'on peut se procurer du chlore sec en chauffant le chlorochromate potassique et qu'il reste un mélange d'oxyde chromique, de chromate et de dichromate potassiques. Il représente cette réaction par l'équation:

$$6\left(\mathrm{CrO_2} < \begin{matrix}\mathrm{OK}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right) = \mathrm{CrO_7K_2} + (2\,\mathrm{CrO_4K_2}) + \mathrm{Cr_2O_3} + 3\,\mathrm{Cl_2}.$$

Cependant M. Streng remarque qu'il serait désirable, en présence de cette réaction si compliquée, d'étudier plus profondément la marche de la décomposition et de décider, si le chlore se dégage en totalité et si, hors cet halogène il ne se développe pas d'oxygène. Dans une note l'auteur ajoute que des essais préliminaires lui ont appris que le chlore semble être éliminé presque totalement et qu'en effet le chlore semble être mélangé à de l'oxygène.

Suivant M. Gentele [2]) le sel abandonne tout son contenu en chlore à 100° C. Il me semble probable que M. Michaelis dans son traité a adopté cette assertion comme l'expression de la vérité sans tenir compte des résultats de M. Streng.

Dans la recherche que j'avais en vue d'exécuter, quelques essais préalables me convainquirent que le chlorochromate

---

1) Ann. de Liebig. **129**. p. 226 et suiv.

2) Voyez: Gmelin, Traité de chimie, dernière édition T. **1**, (2) p. **347**.

potassique, chauffé par un bec de Bunsen dans un creuset en porcelaine ouvert perd une partie de son contenu en chlore mais qu'il en reste encore une partie considérable dans le résidu, même après un chauffage prolongé.

La recherche plus approfondie des produits qui se forment, dans la décomposition du sel par la chaleur, fut exécutée de la manière suivante.

Dans un petit matras, ayant une capacité d'environ 30—50 c.c. j'introduisis $1^1/_2$—2 grammes de chlorochromate potassique, séché à une température de 90° C.; après avoir mis le flacon en communication avec un appareil pouvant fournir un courant d'acide carbonique sec, je chassai l'air puis je chauffai la masse, au moyen d'un bec de Bunsen. Dans quelques expériences je ne tenais aucun compte des produits gazéiformes éliminés, dans d'autres je fis passer ceux-ci, au moyen d'un courant continu de CO_2 par deux appareils à boules de Weber contenant de l'iodure potassique en solution et enfin dans une cloche contenant de la lessive potassique. Il va sans dire que dans ce dernier cas je ne commençais l'expérience qu'après avoir complètement chassé par l'acide carbonique l'air contenu dans l'appareil entier. Le chauffage fut prolongé jusqu'à ce que les minces couches du sel fondu étendues sur le verre eussent pris la température du rouge sombre et ne développaient plus de gaz, puis on fit lentement refroidir le matras en faisant toujours passer un courant d'acide carbonique sec, afin de fixer les dernières traces du chlore dégagé dans les appareils de Weber.

Au début de l'expérience il se développa pendant quelques instants un gaz coloré en jaune brunâtre, un mélange de chlore et de vapeur de chlorure chromylique. La présence de ce dernier corps se constate par le fait, qu'il se formait toujours dans le liquide des appareils de Weber, une petite quantité de chromate patassique, qui pouvait être transformé ne chromate barytique insoluble.

Il n'est pas possible de donner une explication précise du fait que cette petite quantité de chlorure chromylique

ne se forme qu'au début de l'expérience; cependant il me semble probable qu'il faille l'attribuer à la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique adhérent au sel employé, même après que celui-ci ait subi un chauffage prolongé à 90° C. [1]) et qui pourrait donner lieu à la transformation suivante:

$$CrO_2 < {}^{OK}_{Cl} + 2\,HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O + KCl.$$

Voyons maintenant comment on peut déduire les résultats des données de l'analyse. En pesant le matras avant et après le chauffage on détermine la perte en matière subie par le chlorochromate; les appareils de Weber contiennent après l'expérience une quantité d'iode libre équivalente à la quantité de chlore, qui a été mise en liberté; et la cloche contenant la potasse renferme l'oxygène dégagé. Le résidu contenu dans le matras sert à déterminer la nature de la quantité des substances, qui s'y trouvent mélangées. Voici maintenant les résultats de deux expériences bien réussies.

A. 1. 1.6540 gr. de chlorochromate perdirent 0.2332 gr. de matière. On trouva pour la quantité d'iode libre 0.5624 gr. d'où l'on déduit 0.1571 gr. (= 9.5 p.c.) pour la quantité de chlore dégagé. Par soustraction on trouve donc 0.0761 gr. (= 4.5 p.c.) pour l'oxygène [2]).

2. La même quantité de sel donna 0.3440 gr. (= 20.8 p.c.) d'oxyde chromique.

3. Le résidu fournit 0.7013 gr. de AgCl = 0.1736 gr. ou 10.5 p.c. de chlore.

B. 1. 2.0670 gr. de chlorochromate perdirent 0.3248 gr. de matière. On trouva pour la quantité d'iode libre 0.7880 gr.,

---

1) Je rappelle, que le chlorochromate ne peut être recristallisé sans décomposition d'une solution aqueuse.

2) La quantité d'oxygène ne fut pas exactement déterminée par la mesure du volume; elle fut recueillie parce que je désirais montrer directement la présence de ce corps dans le mélange gazeux développé. D'après le volume obtenu je calculai une quantité de 3.5 % au lieu de 4.5 %. Ce qui manque a sans doute été dissous dans la lessive alcaline.

d'où l'on déduit 0.2189 gr. (= 10.6 p. c.) pour la quantité de chlore dégagé. Par soustraction on trouve 0.1059 gr. (= 5.1 p.c.) d'oxygène.

2. La même quantité de sel donna 0.4560 gr. (= 22.1 p.c.) d'oxyde de chrome.

3. Le résidu fournit 0.7684 gr. de AgCl = 0.1901 gr. ou 9.2 p.c. de chlore.

Les résultats obtenus nous servent à établir pour la décomposition l'équation suivante:

$$4\left(CrO_2 < {}^{OK}_{Cl}\right) = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2\,KCl + Cl_2 + O_2,$$

qui correspond aux quantités suivantes des produits:

Perte de poids ($Cl_2 + O_2$) = 14.7 p. c.	10.1 p.c. de Cl.	
	4.8 „ „ „	
Oxyde chromique	21.7 „	
Cl dans le résidu	10.1 „	

Comme on le voit par l'aperçu suivant la concordance des chiffres obtenus et calculés est assez satisfaisante:

Analyse A.			Analyse B.		
Perte de poids 14.1 p.c.	9.5 p.c. de Cl		Perte de poids 15.7 p.c.	10.6 p.c. de Cl	
	4.6 „ „ O			5.1 „ „ O	
Oxyde chromique	20.8	„	Oxyde chromique	22.1	„
Cl dans le résidu	10.5	„	Cl dans le résidu	9.2	„

Ce qui confirme encore la justesse de l'équation posée, c'est que j'ai souvent chauffé du chlorochromate potassique dans des tubes en verre munis d'un tube abducteur, soit dans une atmosphère d'acide carbonique, soit sans cette précaution, et que l'extrait aqueux filtré du résidu m'a presque toujours donné après l'évaporation spontanée des cristaux de dichromate et puis du chlorure potassique. Une fois seulement je vis paraître une très petite quantité d'une matière jaune efflorescente, qui n'était autre chose que du chromate potassique neutre; la formation de ce sel doit être attribuée sans aucun doute à un chauffage trop prolongé du chlorochromate.

En chauffant le chlorochromate potassique dans des creusets en porcelaine ouverts on obtient des résultats plus ou moins divergents, surtout si l'on prolonge trop l'effet de la chaleur. Si les couches de sel sont épaisses la décomposition se fait lentement; par contre on sent l'influence de quelques phénomènes secondaires, tendant à embrouiller la marche normale de la décomposition. Tels sont: 1°. La volatilisation du chlorure potassique; 2°. La décomposition ultérieure du dichromate potassique ($2\ K_2Cr_2O_7 = 2\ K_2Cr_2O_4 + Cr_2O_3 + O_3$) et 3°. La formation de chromate potassique neutre par l'action réciproque du chlorure potassique de l'oxyde chromique, de l'oxygène de l'air et de la vapeur d'eau formée par la combustion du gaz à chauffer ($Cr_2O_3 + 4\ KCl + 2\ H_2O + O_3 = 2\ CrO_4K_2 + 4\ HCl$ [1]).

M. Streng dans le mémoire cité plus haut fait mention de la découverte du fluochromate potassique et de la décomposition que ce sel subit par le chauffage dans des appareils en verre et en platine.

Cet auteur trouva que la composition du sel nommé, à un petite quantité d'eau hygroscopique près, était analogue à celle du chlorochromate. Il arrive à la conclusion que le sel sec, chauffé à l'abri de l'air dans des vases en platine doit dégager du fluor. Des expériences exécutées dans des appareils en verre menèrent au dégagement du gaz oxygène et du fluorure silicique; la question s'il se forme au préalable du fluor libre n'est pas décidée par l'auteur.

Il me semble probable que la manière, dont se décompose le fluochromate est tout-à-fait analogue à celle du chloro-

---

1) Je me suis convaincu par l'épreuve, qu'il se forme des quantités appréciables de chromate potassique en chauffant sur la flamme d'un bec de Bunsen un creuset en porcelaine ouvert contenant un mélange d'oxyde chromique et de chlorure potassique.

chromate et je puis alléguer en faveur de cette opinion les résultats que M. STRENG lui-même a obtenus, concernant la perte de poids que le sel subit par le chauffage et la teneur en fluor du résidu.

Il trouva dans 8 expériences pour la perte de poids selon la durée du chauffage 7.56—11.17 p.c. du sel employé et dans 4 expériences 4.5, 5.1, 6.4 et 7.62 p.c. pour la teneur en fluor du résidu. Or si l'on adopte pour la décomposition l'équation suivante:

$$4\,CrO_2 < \begin{matrix} OK \\ Fl \end{matrix} = Cr_2O_7K_2 + Cr_2O_3 + 2\,KFl + Fl_2 + O_2$$

on en déduit pour la perte de poids ($Fl_2 + O_2$) 11.0 p.c. et pour la teneur en fluor du résidu 6.02 p.c.

Quelques essais préliminaires, exécutés par moi concernant la perte de poids par le chauffage confirment la donnée de M. STRENG. En effet je constatai dans deux expériences une diminution de la matière s'élevant à 10.1 et 10.7 p.c. Les différences des résultats obtenus par M. STRENG s'expliquent facilement par le fait que la durée du chauffage n'a pas été la même, et que dans quelques expériences la décomposition n'a pas été totale. En chauffant trop longtemps la perte de poids peut surpasser le chiffre calculé par suite de la vaporisation d'une certaine quantité de fluorure potassique.

Il est à remarquer, que la décomposition du fluochromate potassique par la chaleur, comme l'a déjà remarqué M. STRENG, fournit un moyen de se procurer le fluor sec (mélangé à de l'oxygène gazeux) et que jusqu'ici aucun chimiste n'a tiré parti de cette réaction pour isoler le fluor, ou pour étudier son action sur les solutions des alcalis.

Delft, le 26 Mars 1886.

Présenté à la rédaction Mai 1886.

EXTRAITS.

Sur une formule servant à calculer le point d'ébullition d'un composé chimique.

PAR M. J. A. GROSHANS [1]).

Dans ce mémoire l'auteur revient à la loi des nombres de densité, trouvée par lui et à la formule qu'il a donnée autrefois [2]) pour le calcul du point d'ébullition

$$T = 27.8 \frac{a}{n} \sqrt{x}$$

dans laquelle T signifie la température absolue, a le poids moléculaire, n le nombre des atomes C, H et O d'une substance et x un nombre entier (ou quelquefois un multiple impair de $^1/_2$) variant entre certaines limites suivant la nature du composé chimique. Le cas le plus général c'est que x est égal à la moitié des atomes d'hydrogène contenus dans la substance, mais il y a des exceptions. Dans les alcools normaux par exemple x est égal à $\frac{q}{2} + 3$ (q signifie le nombre des atomes d'hydrogène.

1) Ber. der deutschen Chem. Ges. XIX. p. 490 et suiv.

2) Voyez: J. A. GROSHANS. Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro. Leipzig, J. A. Barth. 1882.

D'un nombre assez grand de composés chimiques métamères et isomères l'auteur calcule pour la valeur de $V_s \frac{n}{a}$ (V_s = le volume d'un corps liquide à la temp. de l'ébullition) 4.37 en remarquant toutefois, que cette constante paraît sujette à de légères variations dépendant de la valeur de la densité au point d'ébullition.

A. C. O.

Sur l'application de la loi des nombres de densité à un cas de la thermochimie.

PAR M. J. A. GROSHANS.

L'auteur, en adoptant, pour la chaleur de combustion de l'hydrogène, rapportée à l'unité de poids, la valeur 33333 (valeur un peu plus petite que celle qui a été trouvée directement) arrive à la conclusion que la chaleur de combustion de quelques carbures d'hydrogène et notamment de quelques paraffines et oléfines est un multiple de ce chiffre et dépend du poids moléculaire (a), du nombre des atomes $C + H$ (n) et du nombre des atomes d'hydrogène contenus dans le composé chimique (q). En nommant *vbw* (Verbrennungswärme) la chaleur de combustion il établit l'équation

$$vbw = 33333 \frac{a}{n} \times \frac{q}{3}.$$

Cette équation cependant ne représente que le cas particulier d'une régularité exprimée par l'équation générale

$$vbw = 33333 \text{ (ou } 34000) \frac{a}{n} x$$

et valable pour d'autres corps divers, même pour ceux qui contiennent de l'oxygène.

L'auteur trouve que pour l'éther diméthylique, l'éther méthyléthylique, l'éther diéthylique et pour quelques alcools la valeur de x est égale à $\frac{q}{2} - 1$ ($q =$ le nombre des atomes d'hydrogène).

M. Groshans croit pouvoir de même exprimer la chaleur de formation d'une paraffine, d'une oléfine et d'autres corps par la formule Bw. (chal. de formation) $= 35220 \frac{a}{n} \cdot \frac{q}{2}$.

A. C. O.

Sur un rapport simple entre le point d'ébullition absolu T de quelques substances et leur volume moléculaire à l'état liquide,

PAR M. J. A. GROSHANS [1]).

L'auteur indique par le signe Dm le volume occupé par la vapeur que fournit un centimètre cube d'un corps quelconque à une pression de 760 mm. de mercure et au point d'ébullition de ce corps.

Pour 2 grammes d'hydrogène le volume occupé à 0° et une pression de 760 m.m. est de 22327 c.c. Si l'on exprime le poids moléculaire d'un composé chimique en grammes, on calcule Dm par la formule

$$Dm = 22327 \times \frac{T}{273} \times \frac{1}{vs} = 81.78 \frac{T}{vs}$$

dans laquelle T signifie le point d'ébullition absolu de la

---

1) Ber. d. D. ch. Ges. **19**. 974.

substance et vs son volume liquide à la température de l'ébullition.

Pour l'eau Dm = 1624, pour l'éther éthylique = 238 c.c. Or il y a des corps pour lesquelles la valeur de Dm est environ la même, comme par exemple l'éther propylique, le valérate éthylique et le succinate éthylique, trois corps dont la molécule contient 14 atomes d'hydrogène.

M. Groshans démontre que pour que cette condition soit remplie il faut que pour ces corps la valeur de l'expression $T \frac{n}{a}$ et celle de $vs \frac{n}{a}$ soit la même et que l'égalité de ces valeurs pour une série de corps implique réciproquement l'égalité de Dm.

Ainsi pour les trois corps nommés la valeur de $T\frac{n}{a}$ [1] ne varie que de 72.2 à 74.9 et celle de $vs\frac{n}{a}$ [1] de 31.1 à 31.3.

Il y a un intérêt particulier à comparer entre elles les valeurs de Dm pour des corps substitués par les halogènes et pour les substances dont ils sont dérivés. Pour la benzine et ses monodérivés on obtient les résultats suivants:

Formules des corps.	vs.	sd (point d'ébullition).	$T \frac{B}{a}$.	$vs \frac{B}{a}$.	Dm.
C_6H_6	96.1	80°	54.3	14.8	301 c.c.
C_6H_5Cl	114.8	133°	54.1	15.3	289 „
C_6H_5Br	119.9	156°	54.7	15.3	293 „
C_6H_5I	130.6	187°	56.4	16.0	288 „

Dans les expressions paraissant à la tête du tableau, B est substitué au signe primitif n. B signifie la somme des nombres de densité de tous les atomes contenus dans le

1) Dans ces expressions n signifie la somme des atomes C, H et O contenus dans le composé chimique et a son poids moléculaire.

composé chimique; d'accord avec ses résultats antérieurs l'auteur a pris pour les nombres de densité des halogènes Cl = 4, Br = 9 et I = 14.

Quant aux produits de substitution chlorés du toluène M. Groshans, en choisissant parmi les isomères ceux qui s'accordent le mieux avec sa théorie, arrive de la même manière aux valeurs suivantes pour $T\frac{B}{a}$.

C_7H_8	62.1
C_7H_7Cl	62.2
$C_7H_6Cl_2$	62.5
$C_7H_5Cl_3$	62.6
$C_7H_4Cl_4$	62.0

L'auteur remarque encore que quand le même composé est successivement substitué par plusieurs atomes de chlore la valeur de $vs\frac{B}{a}$ varie d'une manière continue; en effet tandis que pour la benzine la valeur de cette expression est égale à 14.78, elle devient, en augmentant toujours à chaque accroissement des atomes de chlore = 20.88 pour le composé C_6Cl_6. L'auteur trouve une certaine régularité dans cette variation, qui pourrait s'exprimer par ces mots que le produit $vs\frac{B}{a}$ serait égal à une constante (environ 4.37) multipliée successivement par un facteur variable. Ce facteur serait 3.5 pour C_6H_6 et C_6H_5Cl, 4 pour $C_6H_4Cl_2$ et $C_6H_3Cl_3$, 4.5 pour $C_6H_9Cl_4$ et C_6HCl_5 et 5 pour C_6Cl_6. Remarquons pourtant que si l'on calcule la valeur de la constante pour chaque combinaison on obtient pour celle-ci des valeurs variant de 4.05—4.38.

A. C. O.

Essai de calcul des poids atomiques de M. STAS,

PAR M. J. D. VAN DER PLAATS [1]).

Les expériences exécutées par l'auteur sur les poids atomiques du carbone, phosphore, zinc, étain et hydrogène [2]) lui donnèrent lieu de soumettre à un calcul nouveau les résultats obtenus par M. STAS dans ses déterminations des poids atomiques. Ce contrôle, comme le remarque M. VAN DER PLAATS, pourrait sembler superflu, vu qu'il s'agit d'expériences d'un savant qui ne fut jamais égalé en exactitude. Cependant l'auteur a trouvé dans les mémoires de M. STAS de nombreuses erreurs de calcul et de typographie, dont quelques-unes sont très sensibles.

Les corrections qu'il croit devoir appliquer aux chiffres communiqués reposent toujours sur les observations et les données de M. STAS lui-même. Les nombres corrigés, vérifiés d'ailleurs par un calcul réitéré, peuvent être fautifs de 1 ou 2 millionièmes tout au plus.

On sait que les premières expériences de M. STAS datent de 1860 et ont été complétées et amplifiées en 1865 et plus tard en 1876. Cependant le mémoire, contenant les résultats des dernières déterminations du savant belge ne fut publié qu'en 1882.

Il va sans dire que dans les calculs de ce genre la réduction au vide est indispensable; sauf quelques erreurs évidentes cependant M. VAN DER PLAATS a partout accepté les nombres comme il les a trouvés dans les mémoire de M. STAS, parce que ce savant n'a que rarement indiqué les

---

1) Ann. de Chimie et de Physique 6me Série T. VII, p. 499 et suiv.

2) Voyez C. R. de l'Académie des Sciences du 5 Janvier 1885 t. C p. 52 et 1175. Ce Recueil IV, 85 et suiv.

densités qu'il admet et le poids d'un litre d'air au moment de la pesée. Seulement il a pu observer, en refaisant le calcul, qu'il n'a pas toujours admis le même chiffre pour la densité de l'air.

Nous passons sous silence les considérations de l'auteur sur les détails des expériences de M. STAS, des corrections à apporter par suite des impuretés des matières employées, etc. et nous nous bornons à donner le résultat final de ses calculs.

Remarquons à ce sujet 1°. que l'auteur a regardé comme le chiffre le plus vraisemblable la moyenne arithmétique de toutes les déterminations d'une même nature à moins que M. STAS lui-même n'ait donné des raisons pour en exclure quelques-unes. 2°. qu'il a calculé pour chaque élément le degré d'incertitude, laissé après les expériences classiques du chimiste belge.

Tous les chiffres se rapportent au poids atomique 16 pour l'oxygène.

	Poids atomiques d'après M. STAS.			Poids atomiques d'après le calcul et l'appréciation de M. VAN DER PLAATS.	
	1860.	1865.	1882.	Poids atomique.	Incertitude.
Ag	107.943	107.930	107.9300	107.930	0.01
Cl	35.46	35.457	"	35.456	0.005
Br	"	79.952	"	79.955	0.01
I	"	126.850	"	126.857	0.01
S	32.0742 [1])	"	"	32.06	0.01
K	39.13	39.137	39.1425	39.144	0.01
Na	23.046 [2])	23.043	23.0455	23.049	0.005
Li	"	7.022	"	7.024	0.01
Az	14.041	14.044	14.0550	14.05	0.01
Pb	206.906 (sulfate)	"	"	206.91	0.05
	206.920 (azotate)	"	"		

1) Calculé d'après l'analyse du sulfate d'argent, en admettant Ag = 107.943.

2) C'est par erreur que M. STAS a donné le chiffre 23.05.

Poids moléculaires.

	D'après le calcul direct des expériences (Ag = 107.93).	D'après la somme des poids atomiques admis (excepté pour l'ammonium).
AzH_4	18.077 à 18.079	18.078
KCl	74.6022 à 74.6002	74.600
NaCl	58.5030	58.505
LiCl	42.4801	42.480
AzH_4Cl	53.533	53.534
AgCl	143.39095	143.386
KBr	119.0884	119.099
NaBr	103.0061	103.004
AzH_4Br	98.034	98.033
AgBr	187.8718	187.885
AgI	234.7885	234.787
$KAzO_3$	101.1897	101.194
$NaAzO_3$	85.0980	85.099
$LiAzO_3$	69.0707	69.074
$AgAzO_3$	169.9856 à 169.9713	169.980

Nous croyons utile de transcrire ici un tableau communiqué par l'auteur dans une note de son mémoire, contenant les poids atomiques qui lui semblent les plus vraisemblables et déduits des données originales par le calcul. Ce tableau indique en même temps le degré d'incertitude qui règne encore sur chacun de ces nombres.

Tableau des poids atomiques d'après les calculs de M. van der Plaats.

	P.A.	Incertitude.		P.A.	Incertitude.		P.A.	Incertitude.
Ag	107.93	0.01	Cl	35.456	0.005	H	1.00	0.005
Al	27.08	0.05	Co	58.8		Hg	200.1	0.2
As	75.0	0.3		ou 60.0	0.5	In	113.7	0.5
Au	196.7	0.5	Cr	52.3	0.3	Ir	193.0	0.2
Az	14.05	0.01	Cs	132.8	0.32	I	126.86	0.01
Ba	137.1	0.1	Cu	63.33	0.0	K	39.144	0.01
Bi	208.0	0.3	Di	145	3	La	138	2
Bo	11.0	0.1	Er	166	2	Li	7.02	0.01
Br	79.955	0.01	F	19.0	0.1	Mg	24.4	0.05
C	12.005	0.005	Fe	56.0	0.05	Mn	55.0	0.1
Ca	40.0	0.05	Ga	70	1	Mo	96.0	0.3
Cd	112.1	0.2	Gl	9.1	0.2	Na	23.05	0.005
Ce	141.5	1						

	P.A.	Incertitude.		P.A.	Incertitude.		P.A.	Incertitude.
Nb	94	2	S	32.06	0.01	Tl	204.2	0.5
Ni	58		Sb	120.0	0.2	U	240	1
ou	58.8	0.5	Sc	44	0.5	V	51.3	0.1
O	**16**	**Base**	Se	79	0.2	W	184.0	0.2
Os	195	5	Si	28.0	0.1	Y	89.5	1
P	30.95	0.05	Sm	150	0.5	Yb	173	1
Pb	206.91	0.05	Sn	118.1	0.1	Zn	65.3	0.1
Pd	106.5	1	Sr	87.5	0.1	Zr	90.5	1
Pt	194.9	0.2	Ta	182.8	0.5			
Rb	85.4	0.1	Te	125	3			
Rh	104	1	Th	233	1			
Ru	104	1	Ti	48.1	0.1			

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur quelques Oléacées japonaises.

PAR J. F. EYKMAN.

On possède plusieurs indications sur les propriétés fébrifuges des Oléacées. Selon MALTASS p. e. les feuilles d'Oléa europaea seraient fébrifuges (Hanbury Science papers p. 91); fait que PALLAS attribue à une substance amère qui y est contenue. Les propriétés antipyrétiques du Syringa vulgaris L. et du Fraxinus excelsior L. ont été remarquées aussi (loc. c. p. 93) et CAMPANA recommande contre les fièvres intermittentes le glucoside philyrine, retiré par CARBONCINI de trois espèces de Philyria. Dans la médecine de l'Asie orientale on emploie aussi des Oléacées à cette fin, spécialement les fruits du Forsythia suspensa. La flore de von Siebold dit de cette drogue „on s'en sert comme d'un excellent remède contre l'hydropsie, *les fièvres intermittentes* et les maux des vers." Il paraît donc qu'une substance physiologiquement active (fébrifuge?) se trouve répandue assez généralement dans la famille des Oléacées. Ce fait et l'observation que les feuilles de plusieurs Oléacées,

p. e. de l'Oléa fragrans, ont un goût très amer, ainsi que l'emploi des feuilles du Ligustrum pour falsifier le thé [1]) etc. me firent entreprendre quelques recherches sur les principes de quelques Oléacées japonaises — recherches dans lesquelles, pour les combustions, j'ai été sérieusement secouru par M. K. Tamba.

I. OLÉA FRAGRANS THUNB.

Syn. O. acumimata Wall. Osmanthus fragrans. Jap. Mokusei.

Les feuilles de cette plante très connue et partout cultivée à cause de l'odeur agréable de ses fleurs, ont un goût amer. Par l'ébullition des feuilles séches dans l'eau j'en préparais un extrait aqueux, qui fut épuisé à chaud par l'alcool. Après la distillation de l'alcool, le résidu fut dilué avec de l'eau et laissé en repos pendant longtemps. Il s'en sépara une masse cristalline, qui après purification se démontra être un glucoside.

Une seconde quantité de ce glucoside fut obtenue en épuisant le liquide séparé du dépôt cristallin, par du chloroforme chaud. Pour en éliminer les impuretés [2]) on peut

---

1) En les trempant dans l'eau on peut facilement les distinguer des véritables feuilles de thé parce qu'elles sont plus minces et non découpées. Je ferai encore remarquer que les fruits du Ligustrum Jbota ont été recommandés au Japon il y a quelques années comme remplaçant le café. Je n'oserais décider si cet emploi ne repose que sur une ressemblance extérieure (du moins pour un laïque) des fruits ou s'il doit être attribué à des propriétés excitantes, trouvées empiriquement; ce qui est sûr c'est que la caféine ne se trouve pas dans les fruits (voir aussi Martin, Archiv. Pharm. (3) 13 338) quoiqu'il ne soit nullement impossible qu'ils renferment un autre principe azoté, agissant sur les nerfs d'une manière analogue à la caféine.

2) Elles se composaient 1°. de quercétine, 2°. de résine (voir plus loin), 3°. de deux substances amorphes, solubles dans l'éther, le chloroforme et l'alcool. L'une d'elles, produit du dédoublement du glucoside ne se dissout que très faiblement dans l'eau bouillante et ne donne pas de combinaison plombique soluble dans l'éther ou le chloroforme; l'autre, qui parait être

dissoudre le glucoside brut en 50 p. d'eau bouillante, on filtre par un entonnoir chauffé, et on évapore le liquide filtré au bain-marie en ajoutant de l'alcool. Les croûtes cristallines qui se séparent sont lavées à l'alcool froid et recristallisées par l'eau. On y arrive aussi en ajoutant un peu d'ammoniaque à la solution aqueuse chaude et concentrée; la masse cristallisée qui se sépare après le refroidissement est dissoute dans l'alcool absolu chaud, la solution est filtrée et le glucoside précipité au moyen d'éther.

Le glucoside obtenu de la façon décrite est tout à fait pur; il forme tantôt des aiguilles incolores et inodores, très fines présentant sous l'eau un éclat soyeux, tantôt des écailles d'un éclat d'argent ou des paillettes très peu solubles dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool froid, très facilement dans l'alcool bouillant. Il est presque insoluble dans l'éther bouillant, le sulfure de carbone et l'essence de pétrole, mais il se dissout assez facilement dans le chloroforme bouillant et cette solution se prend par le refroidissement en une gelée transparente. L'ammoniaque, la potasse et la soude ne le dissolvent pas mieux que l'eau et d'autant moins à mesure que les lessives sont plus fortes. J'ai trouvé pour la solubilité dans l'eau de 18° 0.37 %, de 22° 0.56 %; à l'ébullition il se dissout en moins de 8 parties d'eau. Ce glucoside n'a pas de goût; sa solution aqueuse saturée à chaud n'est pas précipitée par le perchlorure de fer, le sulfate de cuivre, le chlorure mercurique ou l'acétate de plomb; il en est de même avec une solution alcoolique faible. Par l'ébullition avec une solution cuivrique alcaline, il ne produit pas la moindre réduction, cependant le liquide prend une couleur verte et il s'en sépare un précipité cristallisé, blanc, causé

---

une substance se résinifiant facilement, a un goût excessivement amer et se dissout très facilement dans l'eau dont elle se sépare par refroidissement sous forme de gouttelettes huileuses; elle fournit une combinaison plombique non soluble dans l'éther mais soluble dans le chloroforme; la séparation de ces deux substances était donc assez facile.

probablement par la faible solubilité du glucoside dans les fortes lessives alcalines et solutions de sels.

Par l'ébullilion avec des acides minéraux très faibles il se forme un produit de décomposition incolore, huileux, se colorant en rouge par une ébullition prolongée ; filtrée, la solution réduit fortement la liqueur cuivrique alcaline. Une solution de sel de rosaniline, décolorée par l'acide sulfureux, n'est pas colorée. Le glucoside dissout dans très peu d'acide sulfurique concentré, y prend une couleur rouge-brun passant par une faible chaleur au rouge-amarante et bientôt au pourpre-violet; le liquide montre une fluorescence bleue quand on y verse de l'éther qui ne se colore pas. Si l'on dissout le glucoside dans une plus grande quantité d'acide sulfurique, celui-ci prend une couleur rouge-brun virant peu à peu au rouge-violet et au bleu-violet. En le chauffant avec de l'anhydride acétique une belle coloration d'abord pourpre, puis bleue se produit, en diluant la solution avec de l'acide acétique on observe une fluorescence verte.

Placé dans une atmosphère d'ammoniaque humide, il ne montre aucun changement même après plusieurs jours. Avec le phénol et l'acide chlorhydrique on n'observe tout au plus qu'une très faible coloration rouge. A 150° il perd un peu d'eau et l'on observe un commencement de fusion qui cependant n'est complète qu'à 180° (non corrigé). Après un dés-séchement préalable il fond déjà à 110°. Par la distillation séche on obtient un produit visqueux, brun jaune, avec un point d'ébullition très élevé, répandant une odeur d'eugénol et de goudron. Ce produit se dissout dans la potasse, se sépare de cette solution lorsqu'on y verse un acide et donne alors une faible odeur de vanilline; sa solution dans l'éther agitée avec de l'eau fournit un liquide aqueux qui après évaporation laisse un résidu présentant très nettement l'odeur de la vanilline. Ce résidu dissout dans l'alcool se colore en brun-vert par le perchlorure de fer. Il paraît donc que la distillation séche fournit entre autres produits l'eugénol et la vanilline.

Analyses.

A. Glucoside, purifié selon la première méthode:

I. 0.3425 gr. laissèrent après déssiccation de 150—160° 0.3237 gr. de matière qui par combustion fournirent 0.1789 gr. H_2O et 0.7230 gr. CO_2.

II. 0.3485 gr. séchés de 150°—160° laissèrent 0.3292 gr. qui par combustion fournirent 0.1824 gr. H_2O et 0.7290 gr. CO_2.

III. 0.3502 gr. séchés incomplètement dans l'exsiccateur et contenant encore 5.1 % d'eau fournirent 0.2013 gr. H_2O et 0.7462 gr. CO_2.

B. Glucoside, purifié selon la seconde méthode:

IV. 0.3487 gr. sèchés entre 150°—160° fournirent 0.3297 gr. de matière sèche et par la combustion 0.1832 gr. H_2O et 0.7298 gr. CO_2.

V. 0.3908 gr. séchés incomplètement dans l'exsiccateur et renfermant encore 5.15 % d'eau fournirent 0.2202 gr. H_2O et 0.8139 gr. CO_2.

	Calculé sur 100 p. de matière sèche					La formule exige:	
						$C_{26}H_{32}O_{11}$.	$C_{30}H_{36}O_{12}$.
C	60.9	60.4	61.1	60.4	60.1	60	61.2
H	6.14	6.15	6.14	6.17	6.04	6.15	6.12
O	32.96	33.45	32.76	33 43	33 86	33.85	32.68
H_2O	5.81	5.83		5.77			

1.0276 gr. du glucoside pulvérisé séché à l'air perdirent dans l'exsiccateur 0.052 gr. en plusieurs jours; par le chauffage pendant 6 heures à environ 150° encore 0.0123 donc en somme 6.7 % du glucoside anhydre. 1.302 gr. du glucoside séches à l'air fournirent, par un chauffage prolongé à 100° dans un autoclave, avec 20 c.c. d'acide chlorhydrique de 5 %, et après la dilution avec de l'eau jusqu'à un volume de 50 c.c., un liquide dont 6.4 c.c. suffisaient pour réduire 10 c.c. de liqueur de Fehling. Ce qui correspond à 31.9 % de glucose, calculé pour la matière anhydre.

4.387 gr. traités de la même façon avec 50 c.c. d'acide chlorhydrique faible fournirent, après dilution jusqu'à 250 c.c.,

un liquide dont en moyenne 9.4 c.c. réduisirent 10 c.c. de liqueur DE FEHLING; donc trouvé 32.4 % de glucose (pour la matière anhydre).

3.339 gr. traités de la même façon avec 50 c.c. d'acide sulfurique de 3 % fournirent après dilution jusqu'à 100 c.c., un liquide renfermant selon le titrage une quantité de glucose correspondant à 34.5 %. 50 c.c. de cette solution traités avec du carbonate de barium fournirent 0.4776 gr. = 30.5 % de glucose. Le produit de dédoublement non dissout, faiblement coloré en rouge, séché à 105° avait un poids de 2.1874 gr. = 69.9 % de la matière anhydre.

Le produit de dédoublement du glucoside ressemble à un phénol. Je l'ai purifié en le précipitant de la solution alcoolique par l'eau ou de la solution alcaline par un acide; cependant je n'ai pas réussi à l'obtenir tout à fait incolore, parce que le chauffage du glucoside avec les acides doit être prolongé assez longtemps, afin de le décomposer entièrement, et alors le produit étant liquide prend une teinte rougeâtre. Je n'ai pas non plus réussi à l'obtenir en cristaux distincts, ni par l'éther, ni par l'eau chaude, ni en diluant lentement la solution alcoolique avec de l'eau. Sous l'eau il se ramollit entre 55° et 60° et se fond à 70°. Il n'est pas soluble dans l'eau froide, un petit peu dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther et le chloroforme chaud, insoluble dans l'essence de pétrole; il est très peu soluble dans l'ammoniaque même bouillant, facilement dans une faible lessive de potasse d'où les acides le précipitent, tandis que des lessives très concentrées produisent aussi un précipité. Il est inodore, sa réaction est neutre; il n'est pas coloré par l'acide chlorhydrique mais chauffé légèrement avec un peu d'acide sulfurique il se produit une coloration très intense d'un pourpre violet.

Aucun changement ne se produit dans une atmosphère d'ammoniaque humide. Une faible solution alcoolique n'est changée ni précipitée par le perchlorure de fer, le chlorure mercurique ou l'acétate de plomb. Même à l'ébullition il ne

réduit pas la liqueur cuivrique alcaline. Le brome produit un précipité floconneux dans la solution acétique.

L'oxydation par le mélange chromique fournit en grande quantité une matière résineuse brune, insoluble dans l'éther et dans les alcalis. Le solution fut épuisée par l'éther qui laissa après évaporation un résidu, ayant très distinctement l'odeur de la vanilline, et composé en majeure partie d'un acide; par manque de matière je n'ai pu en préparer assez pour un examen plus détaillé. L'oxydation par le permanganate fournit aussi une substance brune, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique en quantité relativement forte.

Chauffé au dessus de 100° il ne perd pas d'eau:

0.2901 gr. fournirent 0.1584 gr. H_2O et 0.7147 gr. CO_2
0.3327 „ „ 0.1860 „ „ „ 0.8235 „ „

ou en %			$C_{20}H_{22}O_6$	$C_{24}H_{26}O_7$
C	67.2	67.5	67.04	67.6
H	6.1	6.2	6.14	6.1
O	26.7	26.3	26.82	26.3

Le dédoublement du glucoside peut donc être représenté par l'équation:

$$C_{26}H_{32}O_{11} + H_2O = C_{20}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Dans la purification du glucoside, obtenu au moyen du chloroforme, je recueillis une substance insoluble dans l'éther et dans l'eau bouillante, soluble dans l'ammoniaque; l'alcool la précipitait de cette solution sous forme de combinaison ammoniacale. Cette combinaison se dissolvait assez facilement dans l'eau et avait une couleur brune; les acides précipitaient de nouveau la matière sous forme de résine insoluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool absolu; soluble dans l'alcool aqueux et les alcalis. Elle ne réduisait pas la liqueur

cuivrique alcaline même à l'ebullition, et laissait après la combustion 1.02 % de cendres:

0.3660 gr. séchés à 105° fournirent 0.3271 gr. et ensuite 0.1551 gr. H_2O et 0.6710 gr. CO_2

0.3761 gr. séchés à 110° fournisent 0.3288 gr. et ensuite 0.1546 gr. H_2O et 0.6844 gr. CO_2

donc:

	en centièmes pour la matière exempte de cendres		calculé pour	
			$C_{20}H_{22}O_{11}$	$C_{24}H_{26}O_{13}$
C	56.6	57.4	56.9	56.73
H	5.32	5.28	5.2	5.16
O	38.08	37.32	37.9	38.11

On remarquera que les chiffres trouvés s'accordent avec des formules, ne différant des précédentes que par le nombre des atomes d'oxygène qu'elles contiennent de plus.

L'extrait primitif dont le glucoside était séparé, fut évaporé et enfin mêlé peu à peu en chauffant à de l'alcool. Un précipité floconneux qui s'était formé, fut séparé par filtration et le liquide évaporé. Le résidu fut repris par de l'alcool absolu bouillant, qui par le refroidissement déposa une quantité de cristaux assez considérable. Ceux-ci dissous dans l'eau furent traités par l'acétate de plomb et l'acide sulfhydrique, afin de les décolorer et récristallisés tantôt de l'eau tantôt de l'alcool.

Par l'alcool on obtint des aiguilles fines d'un éclat soyeux, par l'eau des prismes assez grands et transparents. Le goût en était très doux; le point de fusion se trouvait être de 162°—163° (non corrigé). La solution aqueuse ne déviait pas le plan de polarisation. Quatre analyses donnèrent en moyenne des chiffres concordant exactement avec ceux qu'exige la mannite.

					moyenne	$C_6H_{14}O_6$
C	39.4	40.1	39.43	39.31	39.56	39.54
H	7.58	7.6	7.51	7.9	7.68	7.69.

J'en ai préparé encore l'hexacétate selon la méthode de

M. Franchimont, en chauffant 3 p. avec 6 p. d'anhydride acétique et 1 p. de $ZnCl_2$. Après le refroidissement le mélange fut versé dans quatre fois son volume d'eau et les cristaux qui s'étaient séparés par un repos de quelques heures furent lavés à l'eau et séchés à la température ordinaire entre du papier buvard. Ces cristaux avaient le point de fusion indiqué par M. Franchimont à savoir 119° (non corrigé). Toutes les autres propriétés de cette substance que j'ai examinées s'accordent avec celles de la mannite et non avec celles de ses isomères: dulcite, perséite, etc.

II. FORSYTHIA SUSPENSA VAHL.

Syn. Syringa suspensa Thunb. Jap. Rengiyo.

Cette Oléacée à belle inflorescence jaune est souvent cultivée. Les feuilles séchées et coupées furent deux fois extraites par de l'eau bouillante et le second extrait servait à en faire un autre d'une nouvelle quantité de feuilles. Les liquides réunis furent évaporés au bain-marie jusqu'à $^1/_5$ du volume primitif et le résidu laissé en repos pendant plusieurs jours. Après ce temps il s'était séparé un dépôt cristallisé qui fut séparé et recristallisé par de l'alcool faible bouillant; une partie fut obtenue à l'état incolore une autre sous forme de poudre jaune. Cette dernière fut reconnue aisément par ses réactions comme de la quercétine et put être séparée par son insolubilité dans un mélange chaud de chloroforme avec un peu d'alcool absolu. La substance incolore, soluble dans ce mélange fondait dans l'eau déjà au dessous du point d'ébullition, après une lente déssiccation cependant à environ 127°. Purifiée par précipitation de sa solution alcoolique saturée, au moyen de l'éther et par recristallisation de l'alcool faible ou de l'eau la substance présentait le même phénomène, pendant la fusion, que le

glucoside de l'Oléa fragrans. Un désséchement, jusqu'à 140° cause une perte d'eau, de 145°—150° on remarque un ramollissement, puis la substance se solidifie et ne fond complètement que de 180°—181°. Les tablettes à éclat argenté séchées à l'air perdirent, lorsqu'elles furent séchées à une température voisine du point de fusion, 6.11—6.37 % d'eau. Ce glucoside s'accordait dans toutes ses propriétés avec celui de l'Oléa fragrans.

0.3772 gr. de matière séchée à 170° laissèrent 0.3558 gr. qui fournirent 0.1956 gr. H_2O et 0.7808 gr. CO_2.

0.3792 gr. non séchés fournirent 0.2240 gr. H_2O et 0.7903 gr. CO_2.

D'un produit renfermant encore 6.17 % H_2O 0.3646 gr. fournirent 0.2120 gr. H_2O et 0.7672 gr. CO_2.

Pour cent parties de matière anhydre:

	trouvé			calculé pour $C_{26}H_{32}O_{11}$
C	59.82	60.26	60.9	60
H	6.11	6.31	6.17	6.15

3.508 gr. dissous dans l'alcool faible furent chauffés longtemps avec de l'acide chlorhydrique; après refroidissement le liquide fut à peu près neutralisé, évaporé, filtré et dilué jusqu'à un volume de 200 c.c.; en moyenne 9.2 c.c. de cette solution réduisirent 10 c.c. de la liqueur DE FEHLING ce qui correspond à 32.9 % de glucose pour la matière anhydre.

Le produit de dédoublement non dissous ressemblait parfaitement à celui du glucoside de l'Oléa.

0.3243 gr. fournirent 0.1760 gr. H_2O et 0.7898 gr. CO_2

	Donc en centièmes:	Calculé pour $C_{20}H_{22}O_6$
C	67.0	67.04
H	6.1	6.14

Hormis ce glucoside, son produit de dédoublement et la quercétine, je pus retirer du Forsythia un corps amer, peu soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude et

se séparant par le refroidissement en gouttelettes huileuses, et une quantité considérable de mannite.

En comparant les glucosides obtenus de l'Oléa fragrans et du Forsythia suspensa qui sans doute sont identiques, avec ceux qu'on a trouvés dans les Oléacées on verra, ainsi qu'il résulte du tableau suivant, qu'ils s'accordent [1]) fort bien avec la philyrine. Il est vrai que le point de fusion indiqué pour la philyrine (160°) diffère notablement de celui que j'ai trouvé 180°—181° (non corrigé) = environ 184° (corrigé) mais il me paraît à moi que cette différence peut être attribuée aux phénomènes particuliers de fusion du glucoside. Bertagnini trouva la composition de la philyrine en centièmes en moyenne C 60.53 H 6.37 et celle de la philygénine C 67.7 H 6.46 tandis que mes analyses fournissent en moyenne pour le glucoside C 60.48 H 6.15 et pour le produit de dédoublement C 67.23 et H 6.13.

Les chiffres du carbone s'accordent donc exactement avec ceux de Bertagnini; au contraire j'ai trouvé 0.25 % d'hydrogène de moins que lui. Pourtant nos chiffres pour l'hydrogène, ainsi que ceux de Bertagnini, sont à peu près les mêmes dans le glucoside et son produit de dédoublement; d'où l'on peut déduire, quoiqu'ils diffèrent entre eux, que la philyrine et la philygénine renferment la même quantité d'hydrogène.

A cause de cela il me semble que les formules adoptées par Bertagnini $C_{27}H_{34}O_{11}$ et $C_{21}H_{24}O_6$ indiquant une différence dans la teneur en hydrogène (6.37 et 6.15 %) sont moins justes que les miennes. En tout cas il y a plusieurs formules qui s'accordent avec les chiffres trouvés, de sorte que les résultats seuls de l'analyse ne suffisent pas à établir la formule de la philyrine, mais il faudra attendre des recherches ultérieures sur la constitution. Je regrette que la quantité du glucoside à ma disposition ne suffisait pas et que je

---

1) Voir: Husemann Hilger, Pflanzenstoffe.

ne peux pas continuer ce travail, exécuté déjà il y a quelques années.

Pour le moment la formule $C_{26}H_{32}O_{11}$ paraît à mes yeux mériter la plus grande attention, puisque alors le produit de dédoublement, qui présente sans doute des relations avec l'alcool coniférylique, a la formule $C_{20}H_{22}O_6$ et peut être considéré comme un alcool déhydrodiconiférylique. Or comme on le sait par les recherches de M. TIEMANN [1]) de tels produits de condensation se forment assez facilement et même par d'autres dérivés 1, 3, 4 de la benzine, de sorte que l'existence de ce corps ne semble pas invraisemblable. La philyrine serait alors l'alcool glucodéhydrodiconiférylique et cette constitution expliquerait la formation d'eugénol et de vanilline par la distillation sèche, ainsi que la petite quantité de vanilline qui semble se former dans l'oxydation par le mélange chromique; car probablement il se formerait la dihydrodivanilline $C_{16}H_{14}O_6$ décrite par M. TIEMANN comme un corps fondant à 303°. La composition élémentaire du glucoside C_{60} % $H_{6,15}$ % et l'absence de la réaction colorée (bleue) avec le phénol et l'acide chlorhydrique démontrent suffisamment que ce n'est pas la coniférine (avec $C_{56.1}$ % $H_{6.4}$ %) elle même, de fusion de ce corps 185° soit le même que celui que j'ai quoique le point trouvé pour le glucoside obtenu par moi. L'aldéhyde glucoférulique préparé par M. TIEMANN en diffère par son point de fusion 200°—202°, l'absence de coloration avec l'acide sulfurique etc.

Le fait que le même glucoside se trouve dans plusieurs espèces de la famille des Oléacées, Philyria, Oléa et Forsythia justifie la présomption que ce glucoside est assez

1) Ber. d. deut. Ch. G. z. B. 11 Jan. 1886.

é dans		ALCALIS.	H_2SO_4
	l'éther.		
	non	facilement soluble avec un couleur d'un jaune vert surtout à l'accès de l'air.	rouge sang
	d°	non soluble aucun changement	rouge violet
p.	d°	d°	rouge amarante puis violet pourpre

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

répandu dans les Oléacées [1]); peut-être plusieurs des glucosides connus jusqu'à présent, syringine, fraxine, olivile etc. ne sont-ils que la philyrine impure. En tout cas les descriptions de ces glucosides montrent une intime relation avec la philyrine et la coniférine. Outre ces glucosides on y trouve comme principes très répandus: la mannite, la quercétine, une résine et une substance amère particulière, amorphe qui se sépare en gouttelettes huileuses de l'eau bouillante.

Zaandam, Juin 1886.

---

1) Un examen provisoire dans cette direction a été fait avec une petite quantité de feuilles du Ligustrum Ibota, plante qui produit la cire d'insecte très recherchée (cire-Jbota). J'ai tâché d'en retirer la philyrine en épuisant par du chloroforme chaud l'extrait alcoolique aqueux. Le résidu après évaporation du chloroforme fut dissous en un peu d'alcool absolu et précipité par l'éther. Le dépôt cristallisé avait, après purification, les propriétés de la philyrine, mais je n'en avais pas assez pour démontrer son identité par une analyse. Le liquide alcoolique éthéré fut evaporé, et le résidu épuisé par de l'eau bouillante; l'évaporation de la solution aqueuse au bain-marie fournit une quantité relativement grande d'un corps amer amorphe se séparant en gouttelettes huileuses, ressemblant à celui qu'on retire de l'Oléa et du Forsythia. Ce corps se dissout facilement dans les alcalis faibles et l'ammoniaque avec une couleur brun jaune; difficilement dans l'éther absolu, mieux dans le chloroforme. Chauffé avec l'acide sulfurique il donne une coloration rouge foncé. L'analyse de cette substance séchée durant 10 heures à 110° fournit 63.8 °/₀ C et 6.2 °/₀ H. En outre j'ai encore rétiré de la mannite pure des feuilles susdites.

Examen provisoire du poison des Tétrodons (Jap. Fugu).

PAR J. F. EYKMAN.

Le peuple japonais connaît très bien les propriétés toxiques des Tétrodons et leur gouvernement prend des mesures particulières pour empêcher qu'on s'en nourrisse; cependant malgré cela on peut enrégistrer chaque année des cas d'intoxication, causés par ces poissons. Aussi plusieurs auteurs ont-ils fixé l'attention sur les qualités nuisibles de ces poissons et ont-ils donné des déscriptions plus ou moins exactes des symptômes qui accompagnent l'empoisonnement par les Fugus. RÉMY a recueilli ces observations, répandues ci et là, et en donne un aperçu dans les „Mémoires de la Société de Biologie T. IV. 7e Sér. N°. 1" intitulé „Sur les poissons toxiques du Japon." Il en résulte que la nature du principe toxique est complètement inconnue.

Ce fut le Prof. OSAWA qui me donna les premières indications et qui après en avoir fait un examen physiologique, me procura une certaine quantité d'oeufs de Tétrodon chrysops et de T. pardalis avec prière d'essayer la séparation de la matière toxique. Voici d'abord ce que le Dr. OSAWA me communiqua comme résultats de ses propres observations.

„Pour l'examen physiologique on employa un extrait aqueux, obtenu en bouillant rapidement une infusion des oeufs dans l'eau et en évaporant au bain-marie. Complètement

séché sous l'exsiccateur il présentait un extrait hygroscopique, brun facilement soluble dans l'eau chaude et dans la glycérine, partiellement dans l'alcool et presque pas dans l'éther. La solution aqueuse fournit des réactions sur l'albumine et la gélatine; une ébullition de 6—10 heures semblait ne pas diminuer les propriétés toxiques; l'extrait lui-même supporta une chaleur sèche de 110°; une ébullition cependant de la solution aqueuse pendant 48—72 heures fit disparaître le toxique. Conservé dans l'alcool absolu pendant 5 semaines le toxique n'avait pas diminué. Chauffé avec une lessive de soude on perçut distinctement l'odeur de la triméthylamine. Soumis à la dialyse le toxique passa dans l'eau environnante, qui évaporée laissa un extrait brun; cet extrait conservé dans l'exsiccateur cristallisa partiellement. On trouva comme dose létale, pour des grenouilles d'un poids de 10 grammes, 0.001 gr.; tandis que même avec 0,0001 gr. l'intoxication se produisait encore. Son action physiologique ressemble le plus à celle du curare.

Puisque différents organes du Tétrodon p. e. l'ovaire et le foie [1]) sont toxiques à l'état frais, c'est à dire immédiatement après avoir été enlevés au poisson vivant et qu'on n'y trouve pas de microzymes, le toxique ne pouvait être ni une ptomaïne, dans la vraie signification du mot, ni un

---

1) Rémy, l. c. p. 12, dit: „dans les Fugus toxiques le poison réside exclusivement dans les organes génitaux." Sans doute les ovaires sont le meilleur matérial pour en séparer le poison, mais ils ne sont pas les seuls organes toxiques; le foie récemment coupé et broyé avec de l'eau cause les mêmes phénomènes d'intoxication par l'injection sous-cutanée à des grenouilles. Le Dr. Osawa trouva que parmi les différentes espèces de Tétrodon le plus vénimeux sont: le T. chrysops (Jap. Akame fugu) et le T. pardalis (Jap. Nagoya fugu = Kasari fugu), le T. Vermicularis (Jap. 'Ma fugu = Komonfugu) et le T. Rubripes (Jap. Torra fugu) sont plus grands mais moins dangereux.

produit de putréfaction. Néanmoins je crus probable que de tels corps en tant qu'ils sont considérés comme des produits de la métamorphose régressive de l'albumine, pourraient causer la vénimosité. C'est pourquoi je croyais à priori devoir chercher des analogues parmi le groupe de corps amidés vénéneux ou d'une forte action physiologique, qui pour la plupart sont des bases oxyéthyléniques, produites par la combustion incomplète (respiration) de l'albumine. Ces bases, il est vrai, se forment aussi dans les plantes supérieures, mais ont été trouvées plus spécialement dans des organismes sans chlorophylle, tels qu'animaux (choline, névrine etc.) et champignons, tant dans les plus organisés (muscarine, amanitine, cornutine? etc.) que dans les moins organisés (ptomaïnes, névrine, muscarine etc. [1]).

La chance de trouver des bases pyridiques ou quinoléiques me semblait très faible puisque la métamorphose régressive de la molécule d'albumine, qui elle même ne contient pas de tels groupements d'atomes, ne saurait donner lieu à la formation de ces bases par la vie normale, ainsi que c'est le cas pour les plantes renfermant du chlorophylle avec leur assimilation synthétique La recherche provisoire de ces alcaloïdes prouva leur absence; car bien que la solution aqueuse d'un extrait des oeufs, préparé de la façon indiquée plus haut, donne des précipités avec le tannin, l'iodure double de mercure et de potassium, le chlorure mercurique etc. un épuisement de la solution, rendue d'abord acide puis alcaline, par le chloroforme et l'éther ne fournit que des résidus très minimes, présentant des troubles à peine perceptibles avec les réactifs ordinaires sur les alcaloïdes. Une autre preuve de l'absence de ces bases fut obtenue en précipitant une plus grande quantité de la solution aqueuse par un léger excès de tannin. Le précipité bien lavé, séché à l'air pesant environ 0.3 gr. fut ingéré à un chien mais ne causa aucun phénomène d'intoxication.

---

1) Brieger, Sur les ptomaïnes.

Le liquide filtré, quoique ne se troublant plus par les réactifs ordinaires sur les alcaloïdes, était resté toxique.

Pour éliminer l'excès de tannin on ajouta au liquide de l'acétate de plomb; le précipité fut séparé par filtration et bien lavé; tant le liquide que le précipité furent privés du plomb par l'acide sulfhydrique et examinés quant à la vénénosité. Une injection souscutanée à des grenouilles d'une goutte du liquide privé du plomb et saturé exactement par la soude, causa la mort en peu de minutes; tandis qu'une quantité beaucoup plus grande de la solution, obtenue au moyen du précipité, causa encore des phénomènes d'intoxication mais non plus la mort. Il semblait donc que le toxique ne fut pas précipité par l'acétate de plomb en solution faiblement acidulée par l'acide acétique, quoiqu'une petite quantité ait été entraînée par le précipité, soit comme tel soit comme combinaison plombique.

La solution purifiée alors par le tannin et par l'acétate de plomb était presqu'incolore; elle fut concentrée à une douce chaleur et enfin désséchée complètement sous l'exsiccateur. Le résidu coloré légérement en jaune sale fut repris par une petite quantité d'eau; par l'addition d'un peu d'alcool on causa un trouble persistant, puis on filtra et l'on ajouta de l'alcool absolu avec un peu d'éther. La majeure partie de la substance dissoute se précipita en flocons amorphes. Redissous dans très peu d'eau et précipités de nouveau par l'alcool absolu ils furent enfin séchés sous l'exsiccateur. On obtint ainsi une poudre amorphe, presque blanche, très vénéneuse. Les liquides alcooliques laissèrent après l'évaporation un résidu vénéneux, qui redissous dans une petite quantité d'eau et précipité de nouveau par l'alcool absolu, ressemblait en tout au corps précédent. En répétant la dissolution dans l'eau et la précipitation par l'alcool absolu, avec ou sans addition d'acide acétique, ainsi que par une précipitation fractionnée d'une autre quantité, préparée de la même manière qu'auparavant, j'obtins toujours une matière amorphe, hygroscopique, renfermant quelques traces de substances inorganiques.

Le caractère de cette substance est négatif envers la plupart des réactifs. Sa solution aqueuse n'est pas changée ni précipitée par les réactifs ordinaires sur les alcaloïdes ni par les sels métalliques; les troubles légers produits par l'azotate d'argent et le chlorure de barium sont probablement causés par les sels inorganiques qui s'y trouvent. Seul l'acétate de plomb en présence d'ammoniaque produit un précipité floconneux, dont on peut regagner le toxique au moyen de l'acide sulfhydrique. Je me suis servi de cette propriété dans une préparation nouvelle du poison.

Les oeufs furent broyés avec un quart de leur poids de sable quartzeux, triturés avec deux parties d'eau et chauffés jusqu'à 65°—70°; puis on ajouta encore une partie d'eau, deux parties d'une solution d'acétate de plomb et quelques gouttes d'acide acétique, enfin on filtra par de la laine et l'on exprima le résidu. Le liquide filtré fut laissé en repos pendant quelques heures et formait un dépôt; le liquide surnageant légèrement trouble fut enlevé, on y ajouta de l'ammoniaque aussi longtemps qu'il se formât un précipité et jusqu'à ce qu'un excès d'ammoniaque se fît connaître. Après avoir déposé le précipité dans un cylindre de verre, le liquide fut enlevé par un siphon et le précipité blanc, floconneux fut versé sur un filtre; on le lava rapidement au moyen d'un aspirateur, d'abord avec de l'eau ammoniacale, ensuite avec de l'eau pure. Enfin on le divisa dans l'eau et on le décomposa par l'acide sulfhydrique en évitant l'accès de l'air.

Après avoir chassé l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant d'acide carbonique on évapora le liquide, d'abord à une douce chaleur [1]) puis sous un exsiccateur. On acheva la purification en dissolvant le corps dans l'eau et en précipitant par l'alcool et l'éther; on répétait ces opérations jusqu'à ce qu'il se séparait en flocons.

---

1) L'évaporation doit se faire à une température aussi basse que possible, pour éviter la coloration brune du résidu.

Préparée de la façon décrite la substance avait les propriétés suivantes: c'est une poudre blanche, amorphe, hygroscopique, très soluble dans l'eau froide, donnant une solution neutre, claire, non visqueuse, insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'essence de pétrole. Elle est assez soluble dans l'alcool de 40 à 50 % puisque une faible solution aqueuse mêlée à un volume égal d'alcool n'est pas précipitée, même après addition d'éther. L'alcool de 70—75 % au contraire n'en dissout que très peu; elle est presqu'insoluble dans l'alcool renfermant de l'acide acétique.

La solution aqueuse n'est ni changée ni précipitée par une solution saturée de chlorure de sodium, par le chlorure mercurique, l'acétate neutre de plomb, l'acétate basique, les sulfates de fer et de cuivre, les perchlorures de fer, d'or et de platine, les alcalis, les acides faibles, le tannin, l'acide picrique, le réactif de Mayer, la solution d'iode dans l'iodure de potassium. La solution ammoniacale d'acétate de plomb au contraire donne un abondant précipité blanc, floconneux, facilement soluble dans l'acide acétique faible. Les solutions alcalines de cuivre, de bismuth et de mercure ne sont pas, ou très peu réduits, tandis qu'après ébullition préalable avec des acides minéraux une forte réduction se montre bientôt. Le corps se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique, en chauffant il se carbonise; l'addition d'oxydants tels que le dichromate de potassium, ou l'acide azotique ne donne lieu à aucune coloration particulière. En la chauffant pour soi, la matière fondait en se colorant en brun, puis elle se carbonisa en répandant des vapeurs à odeur empyreumatique. Chauffée avec du sodium elle donna la réaction du cyanogène; à l'état pur elle ne contient pas de soufre car une certaine quantité, purifiée par l'acétate de barium, ne donna, par la fusion avec le carbonate et l'azotate de sodium, aucune réaction de l'acide sulfurique [1]). La présence d'acide

1) Chauffée avec une lessive de soude la matière ne donna aucune réaction avec le nitroprussiate de sodium.

glucoside de l'Oléa fragrans. Un désséchement, jusqu'à 140° cause une perte d'eau, de 145°—150° on remarque un ramollissement, puis la substance se solidifie et ne fond complètement que de 180°—181°. Les tablettes à éclat argenté séchées à l'air perdirent, lorsqu'elles furent séchées à une température voisine du point de fusion, 6.11—6.37 % d'eau. Ce glucoside s'accordait dans toutes ses propriétés avec celui de l'Oléa fragrans.

0.3772 gr. de matière séchée à 170° laissèrent 0.3558 gr. qui fournirent 0.1956 gr. H_2O et 0.7808 gr. CO_2.

0.3792 gr. non séchés fournirent 0.2240 gr. H_2O et 0.7903 gr. CO_2.

D'un produit renfermant encore 6.17 % H_2O 0.3646 gr. fournirent 0.2120 gr. H_2O et 0.7672 gr. CO_2.

Pour cent parties de matière anhydre:

	trouvé			calculé pour $C_{26}H_{32}O_{11}$
C	59.82	60.26	60.9	60
H	6.11	6.31	6.17	6.15

3.508 gr. dissous dans l'alcool faible furent chauffés longtemps avec de l'acide chlorhydrique; après refroidissement le liquide fut à peu près neutralisé, évaporé, filtré et dilué jusqu'à un volume de 200 c.c.; en moyenne 9.2 c.c. de cette solution réduisirent 10 c.c. de la liqueur de Fehling ce qui correspond à 32.9 % de glucose pour la matière anhydre.

Le produit de dédoublement non dissous ressemblait parfaitement à celui du glucoside de l'Oléa.

0.3243 gr. fournirent 0.1760 gr. H_2O et 0.7898 gr. CO_2

Donc en centièmes:		Calculé pour $C_{20}H_{22}O_6$
C	67.0	67.04
H	6.1	6.14

Hormis ce glucoside, son produit de dédoublement et la quercétine, je pus retirer du Forsythia un corps amer, peu soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude et

se séparant par le refroidissement en gouttelettes huileuses, et une quantité considérable de mannite.

En comparant les glucosides obtenus de l'Oléa fragrans et du Forsythia suspensa qui sans doute sont identiques, avec ceux qu'on a trouvés dans les Oléacées on verra, ainsi qu'il résulte du tableau suivant, qu'ils s'accordent [1]) fort bien avec la philyrine. Il est vrai que le point de fusion indiqué pour la philyrine (160°) diffère notablement de celui que j'ai trouvé 180°—181° (non corrigé) = environ 184° (corrigé) mais il me paraît à moi que cette différence peut être attribuée aux phénomènes particuliers de fusion du glucoside. Bertagnini trouva la composition de la philyrine en centièmes en moyenne C 60.53 H 6.37 et celle de la philygénine C 67.7 H 6.46 tandis que mes analyses fournissent en moyenne pour le glucoside C 60.48 H 6.15 et pour le produit de dédoublement C 67.23 et H 6.13.

Les chiffres du carbone s'accordent donc exactement avec ceux de Bertagnini; au contraire j'ai trouvé 0.25 % d'hydrogène de moins que lui. Pourtant nos chiffres pour l'hydrogène, ainsi que ceux de Bertagnini, sont à peu près les mêmes dans le glucoside et son produit de dédoublement; d'où l'on peut déduire, quoiqu'ils diffèrent entre eux, que la philyrine et la philygénine renferment la même quantité d'hydrogène.

A cause de cela il me semble que les formules adoptées par Bertagnini $C_{27}H_{34}O_{11}$ et $C_{21}H_{24}O_6$ indiquant une différence dans la teneur en hydrogène (6.37 et 6.15 %) sont moins justes que les miennes. En tout cas il y a plusieurs formules qui s'accordent avec les chiffres trouvés, de sorte que les résultats seuls de l'analyse ne suffisent pas à établir la formule de la philyrine, mais il faudra attendre des recherches ultérieures sur la constitution. Je regrette que la quantité du glucoside à ma disposition ne suffisait pas et que je

---

1) Voir: HUSEMANN HILGER, Pflanzenstoffe.

Podwyssotzki donnent à cet acide, quoiqu'ils ne l'aient pas obtenu tout à fait pur (acide sclérotique), la composition suivante

C 40 % H 5.2 % Az 4.2 % et O 50.6 %.

Ces chiffres ne diffèrent pas beaucoup de ceux que j'ai obtenus pour le toxique des Tétrodons. En rapport avec le caractère de glucoside de l'acide ergotique se trouve la forte richesse en oxygène. Peut-être y a-t-il quelque relation avec la présence assez générale du glycogène dans les champignons d'organisation supérieure.

Sur le poids et la tension de la vapeur de mercure, saturée à la température ambiante.

PAR J. D. VAN DER PLAATS.

I.

HISTOIRE.

On sait depuis longtemps, que ceux qui sont obligés de manier souvent le mercure éprouvent parfois des affections maladives particulières. Cependant pour autant que j'ai pu m'en convaincre, ces phénomènes ne furent pas, dans le siècle précédent, attribués à la vaporisation du mercure à la température ordinaire.

La petite société de savants, connue sous le nom de „chimistes Hollandais" et qui comme telle occupe une place honorable dans l'histoire de la chimie, prouva en 1796 que cette vaporisation a lieu en effet [1]). Ils avaient

---

1) Eenige waarnemingen over de uitwerking van de kwik op het leven der planten (Traduction: Quelques observations concernant l'influence du mercure sur la vie des plantes) door J. R. DEIMAN, A. PAETS VAN TROOSTWIJK, N. BONDT en A. LAUWERENBURG; dans: Chemische en Physische Oefeningen (Trad. Excercices chimiques et physiques) door P. J. KASTELEIJN, BONDT en DEIMAN. Leiden 1797. Deel III. blz. 375—386. BONDT mourut peu de temps avant la publication de cet écrit; NIEUWLAND, le cinquième membre de la Société, était déjà décédé plus tôt.

Un résumé de ces expériences se trouve dans les Annales de Chimie de

remarqué par hasard qu'une plante enfermée dans une cloche dont les bords étaient plongés dans le mercure, périssait après quelques jours. Ne pouvant croire que le mercure pût s'évaporer à la température ordinaire, ils résolurent d'élucider la question par de nouvelles recherches. Ils placèrent de jeunes plantes de Vicia faba, de Mentha crispa et viridis et de Spiraea salicifolia sous des cloches hautes de 20 à 30 c.m. et larges de 6—15 c.m. et constatèrent qu'elles croissaient parfaitement pendant plusieurs mois de suite, mais en plaçant sous les cloches un baquet rempli de mercure et ayant un diamètre de 12 à 25 m.m. ils virent que les plantes succombaient bientôt.

Même de jeunes pousses, émises par la plante mère périrent bientôt et la racine perdit toute trace de vitalité. En substituant au mercure l'oxyde de ce métal on ne put constater aucun effet délétère. Le même phénomène se présentait quand on mélangeait du mercure au sol ou à l'eau, où la plante croissait; au contraire en faisant la même expérience avec l'oxyde du mercure ils provoquèrent le dépérissement des végétaux.

Au mois de mai 1796 les plantes devinrent maladives après trois jours, en août, à cause de la température plus élevée dans l'espace de un ou deux jours, tandis qu'au mois relativement plus froid d'octobre l'effet nuisible du mercure ne se déclara qu'après dix jours. Cet effet fut entravé entièrement si l'on couvrait le métal d'une couche d'eau ou si l'on enduisait la paroi intérieure de la cloche d'une couche de soufre.

Une feuille d'or, suspendue dans la cloche n'était pas attaquée et n'empêchait pas le dépérissement des plantes.

Voici les conclusions qu'on peut déduire de ces expériences :

1°. Le mercure s'évapore à la température ordinaire et

1797 T. 22. p. 122, où cependant on ne fait pas mention du but, qu'on se proposait par l'emploi des feuilles d'or, ni de la vaporisation du mercure.

L'écrit hollandais cité est rare; j'en dois la connaissance à M. VAN DER HORN VAN DEN BOS, l'historien bien connu des „Chimistes Hollandais."

d'autant plus rapidement à mesure que la température est plus élevée.

2°. Une plante de Menthe est un réactif plus sensible pour déceler la vapeur du mercure qu'une feuille d'or battu.

3°. La vapeur du mercure s'élève dans l'air, même quand elle pourrait s'échapper par dessous, condition remplie dans quelques expériences en plaçant les cloches à une distance de quelques millimètres au-dessus de la table à expérimenter.

Nos compatriotes, montrant par là leur prudence habituelle, jugèrent que par leurs expériences la volatilisation du mercure n'était pas prouvée mais rendue probable et ils fixèrent l'attention sur les effets nuisibles que la vapeur du mercure pourrait exercer de même sur les animaux.

Les expériences citées sont restées presque inaperçues, soit à cause de la manière peu peremptoire dont s'exprimaient les expérimentateurs quant à la cause du phénomène [1]), soit à la connaissance très restreinte de la langue hollandaise [2]). Ce ne fut qu'en 1867 que M. Boussingault y fixa de nouveau l'attention [3]).

Les expériences de Faraday [4]), au contraire, quoique d'une bien moindre importance, furent bientôt connues partout. Il

---

1) Les auteurs s'expriment en ces termes (Trad.) „On ne croirait pas qu'une telle vaporisation ou évaporation fût possible dans les conditions modérées de notre atmosphère (l. c. pag. 380)", et plus loin en parlant du mercure: „Ce métal, dont on ne soupçonnait jusqu'ici aucun effet nuisible dans les conditions de température modérées de notre atmosphère (l. c. p. 386),

2) Voyez la plainte de Deiman concernant le peu de retentissement qu'ont eu les expériences de van Marum (p. 340).

3) Comptes Rendus 1867. T. 64. p. 924 et 983. Voyez aussi C. R. 1865. T. 61 p. 659 et 1871. T. 73 p. 1463. M. Boussingault ignorait l'existence du mémoire hollandais. Ses expériences confirmèrent entièrement celles de Deiman c. s. Nous reviendrons plus tard aux expériences de M. Boussingault faites avec la feuille d'or. Voyez aussi: Schrötter et Stokes: Sitzungsber. der Wiener Akad. 1872. T, 66. II. S. 79.

4) Quarterly Journal of Science, 1821, T. 10. p. 354.

Ann. de Chimie, 1821, T 16. p. 77.

Experimental Researches in Chemistry and Physics, London 1859, p. 57, 202.

versa du mercure sur le fond d'un flacon et ajusta dans le col une lame d'or battu, il ferma le flacon et puis l'abandonna pendant deux mois à une température de 15° à 25° C. Après ce laps de temps l'or avait pris une couleur blancheâtre. Cette expérience répétée plusieurs fois donna toujours un résultat positif même après un espace de temps beaucoup plus court; seulement pendant l'hiver de 1824 à 1825 elle donna un résultat négatif, bien que la feuille d'or fût suspendue immédiatement au-dessus du mercure. FARADAY [1]) prenant à tâche de prouver qu'il existe un terme pour la vaporisation du mercure, basa sur l'insuccès de cette dernière expérience l'énoncé que le mercure au-dessous de — 7° s'évapore aussi peu que ne le fait l'argent, c'est à dire point du tout. C'est à la gravitation et à l'affinité des substances pour des molécules de la même espèce qu'il attribuait ce phénomène. La vaporisation du mercure ne commencerait qu'à 0° C.

FARADAY n'a pas prouvé par un examen précis que la couleur blancheâtre que l'or avait prise dans ses expériences était dûe à la présence du mercure; de même il n'a pas eu l'idée de peser la feuille du métal; sous ce rapport ses résultats ont été complétés en 1867 par M. BOUSSINGAULT (l. c. p. 984) qui après quelques jours constata pour des feuilles d'or et d'argent une augmentation en poids de quelques milligrammes et trouva qu'après le chauffage l'enduit blanc avait disparu et que les feuilles avaient repris leur poids primitif [2]). Il observa même une augmentation en poids dans le cas où l'or avait gardé sa couleur naturelle.

Déjà avant FARADAY on avait remarqué que le mercure s'évapore à la température ordinaire et même assez vite dans le vide, par exemple dans le vide du baromètre [3]).

---

1) Philosophical Transactions 1826. p. 488. Annales de POGGENDORFF 1830. T. **19**. p. 547.

2) Voyez aussi HITTORF. Annales de POGGENDORFF. 1869, T. **136**. p. 3.

3) PRIESTLEY: Observations on different kinds of air. Birmingham 1790. III. p. 470. RUMFORD et PICTET. Annales de GILBERT 1799. T. **2**. p. 269.

Les observations et les conclusions de FARADAY sur l'évaporation du mercure furent acceptées pendant longtemps comme des vérités acquises à la science, et il en est fait mention dans les manuels de chimie de BERZELIUS, de PELOUZE et FRÉMY etc. Une lecture superficielle des premiers mémoires de REGNAULT [1]) sert à affermir cette impression. Ce savant attribua en 1847 à la tension de la vapeur du mercure pour 0° C. une valeur si minime qu'il admit pour celle-ci le chiffre 0.000 m.m. Mais quelques années plus tard [2]), en décrivant de nouveau ses expériences, il y ajouta que le mercure s'évapore encore sensiblement à 0° C., ce qui est évident par le fait qu'une image daguerréotypique peut être développée par la vapeur de mercure au dessous de cette température.

Les mémoires de l'Institut ne sont pas très-accessibles. Quant à l'immortel ouvrage de REGNAULT, intitulé: Relation des expériences etc. ce n'est que le premier des trois tomes, dont se compose l'ouvrage, qui est généralement connu [3]). C'est ce qui explique pourquoi M. MERGET [4]) crut être le premier qui eût refuté FARADAY. Il publia en 1871 des expériences très intéressantes sur la formation et sur la diffusion des vapeurs de mercure. Il employa comme réactifs l'azotate d'argent dissous dans l'ammoniaque et le chlorure platinique ou palladique, étendus sur des bandes de papier ordinaires, qui prennent une couleur foncée par le contact avec le mercure. Le composé argentique est le réactif le

---

Voyez aussi le même journal. T. **12**. p. 96 et 365; T. **15**. p. 151, et CRAFTS, Chemical News, 1884. T. **49**. p. 15.

1) Ann. de Chimie, 1844, T. **11**. p. 297. Mémoires de l'Institut, 1847, T. **21**. p. 502.

2) Mémoires de l'Institut, 1862. T. **26**. p. 506 (Lu le 14 août 1854).

3) REGNAULT, Ann. de Chimie, 1871, T. **24**. p. 380. AMAGAT, id. 1883, T. **28**, p. 460. Ce sont les tomes **21**, **26** et **37** (1868). REGNAULT lui-même a confondu quelquefois ces nombres (Ann. de Chimie, 1871, T. **24**, p. 228. 259 379, 416).

4) Comptes Rendus. 1871. T. **73**. p. 1356, Ann. de Chimie et de Physiques, 1872. T. **25**. p. 121.

plus sensible, mais il se décompose spontanément à la longue, surtout à la lumière, même à l'abri des vapeurs de mercure; ce qui implique qu'il ne satisfait pas pour les expériences de longue durée.

M. Merget prouva que même à — 44° le mercure (solide) émet encore des vapeurs et que des surfaces relativement petites suffisent pour remplir un appartement spacieux et élevé jusque dans tous ses recoins de vapeur de mercure. Celle-ci est facilement transmise par les corps poreux, tels que le bois, la porcelaine non-vernie etc.; et absorbée par le charbon, la mousse de platine et pareils corps qui ont la faculté d'absorber les gaz.

Comme M. Merget ignorait le passage cité de l'oeuvre de Regnault, celui-ci [1]) entra dans de plus amples détails sur l'observation qu'il avait faite.

Le 18 Janvier 1838 il avait réussi à développer l'image daguerréotypique sur une plaque en l'exposant pendant douze heures à une distance de 2 d. m. au-dessus d'un bain de mercure, ayant une température de — 12° à — 15° et avec les précaution nécessaires pour empêcher les courants d'air dans l'appareil.

M. Karsten [2]), lui aussi assure qu'une image daguerréotypique peut se développer au-dessous de 0° dans l'espace de 24 heures.

La sensibilité de la feuille d'or comme réactif pour les vapeurs du mercure, est encore surpassée par celle du soufre. Au moyen de cette dernière substance M. Brame [3]) montra, dans le laboratoire de M. Chevreul, que le mercure s'évapore encore sensiblement à — 8° et que la vapeur se diffuse dans l'air dans une direction verticale comme tous les autres gaz. Faraday en se basant exclusivement sur ses

---

1) Comptes Rendus. 1871. T. **73**. p. 1462 Ann. de Chim. et de Physique, 1872. T. **25**. p. 131.

2) Ann. de Pogg. 1847. T. **71**. p. 245.

3) Comptes Rendus 1854. T. **39**. p. 1013.

expériences avec les feuilles d'or battu, avait prétendu que la vapeur ne monte que jusqu'à une hauteur limitée; à 0° C. celle-ci serait de 2 c.m. seulement [1]).

L'onguent de mercure et les amalgames d'argent et d'étain émettent de même des vapeurs de mercure.

M. Brame trouva 6 à 23 milligrammes de mercure, qui s'étaient unis au soufre.

L'iode compte encore parmi les substances propres à fixer le mercure. John Davy communiqua en 1845 le premier exemple de ce fait. MM. Brame et Schrötter confirmèrent ses résultats et récemment M. Berthelot [2]) en constata un cas assez remarquable.

Dans une armoire qui ne s'ouvrait que de temps en temps se trouvait un flacon à bouchon en verre contenant de l'iode, à 2.5 m. de distance d'une cuve à mercure et à 2 m. de distance au-dessus du sol. Après quelques années il s'était formé à l'entour du goulot du flacon une couronne d'iodure mercurique en cristaux. Le même phénomène avait été observé dans d'autres laboratoires. L'évaporation cependant ne peut avoir été très intense, vu que personne n'avait éprouvé d'effets nuisibles des vapeurs.

Toutes ces observations nous apprennent indubitablement:

1°. Que le mercure s'évapore sensiblement à la température ordinaire et que la vapeur de ce corps se diffuse précisément de la même manière qu'une autre vapeur, quelle qu'elle soit.

2°. Que, bien qu'à une basse température l'évaporation devienne moins intense, elle n'est pas même nulle à la température où le métal se congèle.

---

1) Je n'ai pu trouver cette assertion dans les oeuvres de Faraday, mais on la rencontre chez Berzelius, Regnault, Merget etc.

2) Comptes Rendus 1885. T. 100. p. 1327. Annales de Chimie et de Physique. 1886. T. 7. p. 572.

Dans mon propre laboratoire, ayant des dimensions de 8 × 6 × 4 mètres, se trouve une auge en fer (dimensions 4 × 6.5 d.m.), qui d'ordinaire contient de nombreuses gouttelettes de mercure. Une feuille en cuivre ou en or battu, placée à 5 d.m. de distance sur la même table, n'avaient pas encore blanchi après un espace de 14 mois. Du soufre placé de l'autre côté à une distance de 1 m. avait pris une teinte franchement brunâtre. Par l'emploi des papiers réactifs de M. Merget je pus partout constater la présence de la vapeur du mercure. Une fois j'ai fait enlever l'auge et ventiler la salle pendant quelques jours de suite, jusqu'à ce qu'il ne fût plus possible de déceler avec certitude aucune trace du métal. Dix jours après que l'auge eut été remise en place je trouvai de nouveau la vapeur du mercure répandue partout depuis le sol jusqu'au plafond.

Bien que, ainsi qu'on le voit, l'air de mon laboratoire contienne à l'ordinaire de la vapeur de mercure, je n'en ai jamais éprouvé de suites facheuses [1]).

Un verre à montre contenant du mercure pur et couvert d'un capuchon en mince papier buvard, a perdu sensiblement en poids après l'écoulement d'une journée [2]). Les expériences que j'ai exécutées à ce sujet cependant ne m'ont pas donné de résultats bien constants. La perte était quelquefois de quelques centigrammes par semaine; d'autres fois elle n'atteignait pas même la valeur d'un milligramme. L'augmentation en poids d'une feuille d'or, enfermée dans un cylindre et suspendue à petite distance d'une surface de mercure, n'était pas non plus constante même si la tempé-

---

1) En revanche au printemps de 1877 ayant fait des expériences gazométriques pendant 2 ou 3 mois je fus attaqué d'une intoxication mercurielle, très-sensible, se trahissant par la salivation, les dents qui se détachaient, etc. En passant sous silence les épidémies continuelles dans les mines de mercure, dans les fabriques de miroirs etc. je rappelle ici comment en 1810 l'équipage du navire anglais: le Triumph tomba malade et comment tous les objets en métal furent attaqués après la rupture de quelques sacs contenant du mercure. Philos. Transactions. 1823. p. 402.

2) Comparez: Thorpe, Journ. of the Chem. Soc. 1880. 37. p. 156.

rature était maintenue constante à 0° C. pendant plusieurs jours de suite. La feuille d'or peut fixer au moins 2 milligr. de mercure par d.m.^{2} de surface, avant que l'amalgamation du métal devienne visible.

Tous ces essais qualitatifs ne donnent cependant aucune indication précise sur la quantité de vapeur de mercure qui peut être dissoute dans l'air, en d'autres termes sur le poids et la tension de la vapeur saturée du mercure. Ce ne sont que des déterminations directes qui peuvent nous éclaircir à ce sujet. Les valeurs qu'on a adoptées longtemps pour cette tension étaient purement hypothétiques.

Dalton [1]) qui trouva le point d'ébullition du mercure, situé à 350° évalua la tension de la vapeur pour une température de 238° à 2.5 m.m. Babbage [2]) en se basant sur la loi de Dalton calcula pour la tension à 11° 0.0004 m.m.

Avogadro [3]) détermina la tension pour des températures situées entre 230° et 290° et l'évalua à 0.02944 m.m. pour la température de 100°. Ses expériences cependant, de même que celles de M. Benedix [4]), manquent de valeur.

Regnault [5]) au contraire détermina la tension de la vapeur de mercure avec son exactitude bien connue. Mais il avait déjà déclaré [6]) auparavant que la détermination de la hauteur d'une colonne de mercure dans le baromètre au delà de 0.1 m.m. était inexécutable et plus tard il jugeait de même que les centièmes de millimètre étaient inappréciables. Dans deux expériences il trouva pour la tension à 25° 0.068 et 0.034 m.m., deux nombres qui offrent une différence relativement considérable mais qui cependant s'ac-

1) Gilbert's Ann. 1803. T. **15**. p. 19. Voyez aussi: Memoirs of the Society of Manchester. 1802. V. p. 570, 592.

2) Davy, Philos. Transactions. 1822. p. 70.

3) Ann. de Poggendorff. 1833. T. **27**. p. 60.

4) Ann. de Poggendorff. 1854. T. **92**. p. 632.

5) Mémoires de l'Institut. 1862. T. **26**. p. 506. Les résultats ont été communiqués dans les Comptes Rendus. 1860. T. **50**. p. 1071.

6) Mémoires de l'Institut. 1847. T. **21**. p. 69.

cordent dans les limites des erreurs d'observation. Il accepta pour la tension à 0° le chiffre hypothétique 0.020 m.m.; M. REGNAULT ne s'explique pas sur la question, pourquoi il s'est arrêté à ce chiffre plutôt qu'à 0.01 m.m. On pourrait aussi bien déduire la valeur de 0.000 ou 0.004 m.m. de la courbe représentant la marche de la tension à de hautes températures [1]).

Dans le tableau à la fin de son mémoire REGNAULT donne les tensions de 10 à 10 degrés pour des températures situées entre 0° et 100° et les exprime en dixièmes de microns (un micron $= \mu = 0.001$ m.m.). C'est là probablement la cause pour laquelle on attribue aux déterminations de REGNAULT une exactitude beaucoup plus grande que ne l'a fait ce savant lui-même.

Trente ans après REGNAULT de nouvelles déterminations furent exécutées par M. ERNST BESSEL HAGEN [2]). Par une série d'observations directes, qui ne diffèrent entre elles que de quelques microns, il trouva pour la différence des tensions à 0° et à — 47° jusqu'à — 87° 11 et 19 microns, ainsi en moyenne 15 microns. M. HAGEN considère la tension de la vapeur du mercure solide comme excessivement petite et ainsi il prend pour la tension absolue à 0° 15 μ. Il trouva ensuite les valeurs suivantes pour les tensions à des températures différentes

50°	42 μ
100°	0.21 m.m.
150°	1.92 „
200°	15.95 „

Les deux derniers chiffres cependant sont trop faibles puisque l'appareil n'avait pas la disposition requise pour des expériences exécutées au-dessus de 100°.

---

1) MAREK, Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures. T. III. D. p. 45. 1884.

2) WIEDEMANN's Annalen. 1 juillet 1882. T. 16. p, 610. Voyez aussi: 1881. T. 12. p. 441.

Les valeurs obtenues par M. HAGEN sont sensiblement plus petites que celles de REGNAULT. M. HAGEN croit cependant qu'elles méritent plus de confiance que celles du physicien français, parce qu'elles ont été obtenues par détermination directe.

Environ un mois après, M. HERTZ [1]) publia les résultats de ses recherches sur le même sujet. Il détermina la tension de 100° jusqu'à 200° au moyen de deux instruments, dont l'un était impropre au but proposé, puisque les corrections à appliquer étaient plus grandes que les valeurs obtenues par l'observation; et dont l'autre exigeait la lecture de la hauteur de quatre colonnes de mercure.

M. HERTZ ne put trouver aucune différence entre les tensions à 0° et à 50°; pour la température de 60° il trouva une valeur de 30 microns et pour celle de 70° une valeur de 50 microns et enfin pour 80° une tension de 90 microns. Ce n'est qu'au-dessus de cette température que les résultats commencent à mériter quelque confiance et M. HERTZ croit que les valeurs obtenues par lui pour des températures situées au-dessus de 125° (tension = 1 m.m.) sont exactes.

Il déduit enfin de la théorie mécanique de la chaleur une équation, qui exprime la connexion existant entre la température et la tension de la vapeur saturée du mercure et qui, réduite à sa forme la plus simple, est représentée par

$$\log.\ p = q - \frac{q'}{T} + W \log. T$$

où p signifie la tension de la vapeur, T la température absolue, W une constante qui dépend de la chaleur spécifique et de la densité de la vapeur du mercure à 0°, enfin q et q' des constantes qui doivent être déterminées par l'expérience.

On déduisit q et q' des observations faites à 154° et à 206°. La valeur de W fut fixée par M. HERTZ en partant de la supposition que la chaleur spécifique à volume con-

---

1) WIEDEMANN's Annalen, 15 Août 1882. T. 17. p. 193.

stant est la même pour la vapeur de mercure à 0° que à 300°—350°. On sait que M.M. KUNDT et WARBURG [1]) ont trouvé 1.66 pour la relation entre les deux chaleurs spécifiques pour cette dernière température élevée.

Remarquons que l'équation est seulement valable pour le cas où la vapeur saturée du mercure suit la loi de BOYLE-GAY-LUSSAC jusqu'à la température du zéro.

M.M. REGNAULT et HAGEN se sont servis tous deux de la formule d'interpolation de BIOT c'est à dire

$$\log.\ p = a + b\,\alpha^t + c\,\beta^t$$

où t signifie la température comptée depuis 0°.

Comme l'indique le tableau suivant, les valeurs qu'ils déduisent de leurs expériences pour leurs constantes, offrent des différences assez marquées.

	REGNAULT.	HAGEN.
a	+ 5.6640459	— 2.44458
b	— 7.7449870	— 0.11242
c	+ 0.3819711	+ 0.73309
log. α	9.9987562	0.008233
log. β	9.9980938	0.005354

L'équation de M. HERTZ, après le calcul des constantes [2]), prend la forme

---

1) Ann. de POGGENDORFF. 1876. T. **157**. p. 367.

2) Puisque M. HERTZ emploie dans le calcul la valeur pour la tension obtenue par lui avec son premier instrument défectueux pour 206°.9 j'ai de nouveau calculé les constantes paraissant dans son équation en me basant sur les observations faites à 154°.2 et 203° et celles qu'il exécuta à 89°.4 et à 154°.2. La formule d'interpolation prend alors les formes suivantes:

$$\log\ p = 10.5976 - 0.847\ \log\ T - \frac{3342}{T.}$$

$$\text{ou } \log\ p = 10.49 - 0.847\ \log\ T - \frac{3290}{T.}$$

qui ne diffèrent que peu de la formule citée dans le texte. On en déduit pour $T = 273°$: $p = 0.0002$ et 0.00025 m.m. c'est à dire des valeurs du même ordre qu'accepte M. HERTZ.

$$\log. p = 10.59271 - 0.847 \log. T - \frac{3342}{T} \text{ (T = temp.absolue).}$$

Les trois formules d'interpolation donnent les valeurs suivantes [1]) pour la vapeur de mercure saturée:

Température.	REGNAULT.	E. B. HAGEN.	H. HERTZ.
0°	0.0200 m.m.	0.015 m.m.	0.00019 m.m.
10°	0.0268 „	0.018 „	0.00050 „
20°	0.0372 „	0.021 „	0.0013 „
30°	0.0530 „	0.026 „	0.0029 „
40°	0.0767 „	0.033 „	0.0063 „
50°	0.1120 „	0.042 „	0.013 „
60°	0.1643 „	0.055 „	0.026 „
70°	0.2410 „	0.074 „	0.050 „
80°	0.3528 „	0.102 „	0.093 „
90°	0.5142 „	0.144 „	0.165 „
100°	0.7455 „	0.21 „	0.285 „
		RAMSAY et YOUNG.	
110°	1.0734 „	0.445 m.m.	0.478 „
120°	1.5341 „	0.719 „	0.779 „
130°	2.1752 „	1.137 „	1.24 „
140°	3.0592 „	1.76 „	1.93 „
150°	4.2664 „	2.68 „	2.93 „
160°	5.9002 „	4.01 „	4.38 „
170°	8.0912 „	5.90 „	6.41 „
180°	11.00 „	8.53 „	9.23 „
190°	14.84 „	12.14 „	13.07 „
200°	19.90 „	17.01 „	18.25 „
210°	26.35 „	23.48 „	25.12 „
220°	34.70 „	31.96 „	34.90 „
230°	45.35 „	42.92 „	—
240°	58.82 „	56.92 „	—
250°	75.75 „	74.59 „	—

Il est à remarquer, qu'au dessus de 250° REGNAULT a déterminé la tension de la vapeur de mercure pour des températures allant jusqu'à 572° C. en faisant usage de la méthode dynamique, c'est à dire par la détermination du point

1) J'y ai ajouté celles de M.M. RAMSAY et YOUNG (Journal of the Chem. Soc. 1886, 49. p. 37). Voyez la Note additionelle p. 183.

d'ébullition sous des pressions différentes. M. HAGEN lui-même avoue que les déterminations exécutées par lui au-dessus de 100° sont inexactes; celles qui ont été faites à 150° et 200° ont seules servi à calculer la formule d'interpolation.

REGNAULT donne toujours des valeurs plus élevées que les deux autres physiciens. Les tensions qu'il trouva par détermination directe pour 100° étaient 0.407 m.m., 0.555 m.m. et 0.556 m.m.; la valeur calculée est 0.7455 m.m. Les valeurs de REGNAULT pour des températures situées au-dessous de 100° méritent donc peu de confiance; le chiffre adopté pour 0° est purement hypothétique. Au contraire les résultats obtenus par lui pour des températures au-dessus de 200° sont confirmés par M. HERTZ.

En comparant les résultats de MM. HAGEN et HERTZ il ne faut pas perdre de vue (ce que fait en effet M. HERTZ) que ces savants déterminaient la différence entre les tensions à 0° et à une autre température plus élevée de sorte que suivant M. HAGEN, M. HERTZ aurait dû trouver par exemple pour la tension 0.027 m.m. à 50° et 0.040 m.m. à 60°. Or, M. HERTZ lui-même avoue (p. 182) que la faute de ses lectures pouvait s'élever jusqu'à $^1/_{50}$ de millimètre, que ses manomètres pouvaient encore avoir contenu 0.01 jusqu'à 0.02 m.m. d'air (p. 196); en tenant compte de ces détails et en prenant en considération qu'il devait lire la hauteur de quatre colonnes de mercure, on comprend facilement qu'il ne pouvait apprécier une tension de 0.02 à 0.03 m.m. Les résultats des expériences, exécutées par les deux physiciens nommés ne sont donc pas en contradiction directe, comme le présume M. HERTZ (l. c. p. 200).

Tous les physiciens connaissent sans doute par expérience les fautes qu'on peut commettre par l'extrapolation. On ne saurait attribuer une valeur réelle à la formule de M. HERTZ, puisqu'on ne connaît pas la densité et la chaleur spécifique de la vapeur du mercure à 0° [1]).

---

1) Les expériences exécutées par REGNAULT concernant la chaleur spéci-

Les chiffres données par M. HAGEN sont les résultats d'observations directes; remarquons à ce sujet que la lecture de la hauteur d'une colonne de mercure à travers une paroi courbée en verre soufflé, est extrêmement difficile; M. AMAGAT [1]) qui sous ce rapport peut être cité comme autorité, ne pouvait atteindre qu'une exactitude allant jusqu'à 0.01 m.m. Il est donc très possible, que les résultats de M. HAGEN soient entâchés de fautes constantes de cette grandeur, bien qu'ils n'offrent entre eux qu'une différence de quelques microns. Il est à regretter, que M. HAGEN n'ait pas éliminé les fautes constantes en répétant l'expérience avec divers tubes en verre et dans des conditions variées [2]).

Sous cette réserve on peut accepter les observations de M. HAGEN puisque ce sont elles seules qui se basent sur des expériences exécutées entre 0° en 50°. Cependant la la difficulté de choisir entre les résultats de deux expérimentateurs qui ont exécutés leurs travaux en même temps et au même laboratoire (Institut physique de l'Université de de Berlin) a embarrassé plusieurs physiciens. M.M. OSTWALD [3]) et MAREK se décident pour M. HERTZ; M. BERTHELOT s'en tient encore toujours aux déterminations de REGNAULT.

Pour REGNAULT et ses contemporains une différence de tension de 0.01 m.m. était à peu près sans valeur; pour lui il était indifférent si la tension de la vapeur de mer-

---

fique de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote et de la vapeur de sulfure de carbone rendent probable, qu'en général la chaleur spécifique des vapeurs décroit avec la température.

1) Ann. de Chimie et de Physique. 1883. T. 28. p. 494. M. AMAGAT se servit de tubes dont les deux parois étaient rendues parallèles par le rodage. La méthode de M. MAREK pour la lecture des colonnes de mercure (CARL's Repertorium. 1880. T. 16. p. 587 et ce mémoire, p. 158 [1]) n'a pas jusqu'ici été sanctionnée par la pratique.

2) Lord RALEIGH. (Report of the British Association, 24 Aug. 1882. p. 441. a émis une conjecture concernant la nature de ces fautes constantes.

3) W. OSTWALD, Stöchiometrie. Leipzig 1885. p. 282.

cure à 0° était de 0,02 ou de 0,0002 m.m. puisque cela ne pouvait avoir aucune influence sur ses expériences. En outre les pompes à air de cette époque-là ne permettaient pas d'atteindre une raréfaction de 0.1 m.m. et REGNAULT n'exigea, dans les lectures des hauteurs du baromètre, qu'une exactitude allant jusqu'à $^1/_{10}$ de millimètre.

Mais les temps sont changés. Aujourdhui les pompes à mercure construites suivant M. SPRENGEL ou M. TÖPLER permettent d'atteindre une raréfaction, qui est évaluée à moins d'un millionième d'atmosphère [1]). On s'occupe maintenant de l'étude des phénomènes électriques, du radiomètre et de la viscosité des gaz dans des espaces, où on a poussé la raréfaction jusqu'à l'extrême. On tache de déterminer la hauteur du baromètre avec une exactitude de 0.01 de m.m. La question si à 0° il faut prendre pour la tension 15 μ ou 0.2 μ et si à 20° cette tension est de 21 μ ou 1.3 μ n'est plus dépourvue d'intérêt dans ces temps-ci.

C'est une étude concernant le baromètre qui, il y a $2^1/_2$ ans, m'inspira le désir d'en savoir plus long au sujet de la tension de la vapeur de mercure. Je ne pouvais me flatter d'atteindre une exactitude plus grande que M. HAGEN en la déterminant directement, vu que ce savant avait à sa disposition d'excellents instruments et avait une grande habileté dans le maniement de la pompe à mercure.

C'est pourquoi je me décidai à choisir la méthode chimique

---

1) M. ROOD (WIEDEMANN's Beiblätter 1882. p. 70) atteignit au moyen de la pompe à gouttes une raréfaction allant jusqu'à $\frac{1}{390}$ millionième d'atmosphère. M. HAGEN (Annales de WIEDEMANN. 1881. T. 12. p. 438) en employant une pompe de TÖPLER de construction améliorée alla jusqu'à $^1/_{63}$ millionième d'atmosphère. La valeur de ces chiffres cependant est illusoire, puisqu'en les calculant, on a négligé l'adhérence de l'air aux parois de verre. Les physiciens savent par expérience que quand dans un baromètre il est resté 1 m.m. d'air et qu'on fait monter le mercure, la bulle d'air à la fin devient extrêmement petite et que la plus grande partie de l'air est restée entre le verre et le mercure. On ne réussit pas à chasser cette petite quantité d'air sans chauffer fortement.

au lieu de la méthode statique. Je saturai de vapeur de mercure un volume connu d'air atmosphérique et je fis passer cet air sur des substances qui absorbent le mercure. Un simple pesage me fit connaître ainsi le poids de la vapeur saturée du mercure, d'où je pus calculer, du moins approximativement, la tension de la vapeur saturée du mercure.

Les valeurs qu'on a trouvées pour la densité de la vapeur de mercure sont:

DUMAS [1])	6.976	à	446°
MITSCHERLICH [2])	7.03	„	427°
V. et C. MEYER [3])	6.86	„	440°
„	6.81	„	1567°

Ces résultats prouvent qu'au dessus de 400° une molécule de vapeur de mercure ne contient qu'un atome; la densité est 7 (densité de l'air = 1) ou 100 (densité de H = 1). Nous ne savons pas, si c'est encore vrai pour la température ordinaire de l'air; désormais je supposerai que c'est en effet le cas, quoiqu'une densité double à cette température ne me paraisse pas improbable.

Un litre de vapeur de mercure à 0° et à une pression de 0.001 m.m. aurait donc un poids de $0.0896 \text{ gr.} \times \frac{100}{760000} = 0.0000118$ gr.; ainsi le poids de la vapeur contenue dans 50 litres d'air peut encore très bien être déterminé, bien que la tension ne monte qu'à un micron.

Les premières expériences de ce genre furent exécutées en 1883 et je les ai communiqué le 3 mars 1884 dans la réunion d'une société scientifique à Utrecht. Depuis je les ai reprises et modifiées plusieurs fois, afin d'obtenir la plus grande certitude possible quant au point capital.

Ce point capital c'est que à 0° un mètre cube de vapeur de mercure saturée pèse 50 à 60 mgr. et

---

1) Ann. de Chimie et de Physique. 1826. T. **33**. p. 337.

2) Annales de POGGENDORFF. 1833. T. **29**. p. 219.

3) Bericht der d. chem. Ges. 1879. p. 1426.

que par conséquent celle-ci (la densité étant = 100) a une tension de presque 5 microns.

L'accord entre les résultats de quelques-unes de mes expériences est moins parfait que je ne l'aurais souhaité. Néanmoins je crois utile de les publier, puisqu'il mest impossible d'atteindre une plus grande exactitude de cette manière.

Pendant le cours de mes travaux M. Mac Leod [1]) a été porté par la remarque de Lord Raleigh à faire l'expérience suivante. Dans un flacon, ayant une capacité de 1.9 litres on suspendit près du goulot un tube de 14 m.m. de diamètre rempli de mercure. On ferma le flacon par une plaque de verre enduite de graisse.

Après qu'il eut été abandonné pendant neuf jours à une température de 20°, on éloigna le tube à mercure on fixa la vapeur du mercure au moyen de l'acide azotique bouillant, on neutralisa par l'ammoniaque, puis on ajouta un excès d'acide chlorhydrique et on traita la solution par l'hydrogène sulfuré. Celle-ci prit une couleur brunâtre qui comparée à celle de solutions mercurielles titrées, indiqua une quantité de mercure entre 0.06 et 0.12 mgr. de mercure. L'expérience réitérée avec un tube à mercure, ayant un diamètre de 24 m.m. et pendant un mois entier donna pour résultat que cette fois la quantité de mercure était de 0.12 mgr. D'après cette dernière expérience 1 litre d'air atmosphérique ayant une température de 20° aurait contenu 0.06 mgr. de vapeur de mercure ce qui correspond à une tension de 5.7 μ.

M. Mac Leod est d'avis que ce chiffre représente un maximum à cause de la vapeur mercurielle condensée contre le verre. Mais il est également possible que l'air du flacon n'était pas encore saturé de vapeur de mercure. Il me semble très hasardé d'attribuer plus de valeur à cette expérience

---

1) Report of the British Association 1883. p. 443. Chemical News, 1883, T. 48. p. 251 et 1884, T. 49 p. 9, 21.

(comme s'exprime M. Mac Leod lui même) „d'un caractère un peu primitif" qu'aux déterminations de M. Hagen.

Pendant cette même période M. Crookes avait l'intention de faire des expériences analogues dans le vide. Ses résultats cependant n'ont pas été publiés jusqu'ici.

II.

NOUVELLES EXPÉRIENCES.

Le mercure, dont j'ai pesé la vapeur, formait une partie d'un litre de ce métal, que j'avais purifié en septembre 1879 d'abord par un traitement par l'acide azotique puis par la distillation dans un appareil tel que l'a décrit M. Weinhold [1]). Je trouvai pour la densité 13.5948, valeur qui s'accorde avec celles qu'ont trouvé Regnault (13.5959), M. Volkmann (13.5953) et M. Marek (13.5956) si l'on prend en considération la difficulté à exécuter une détermination de cette densité.

Dans ces dernières années on a plus d'une fois discuté la question si le mercure pur s'oxyde à la température ordinaire par le contact avec l'air ou avec l'oxygène. Regnault [2]) déclara d'abord que l'oxygène recueilli sur le mercure ne peut pas être mesuré exactement à cause de l'oxydation que subit le métal. Dans une série d'expériences ultérieures il n'éprouva pas ce travers. Plus tard il s'éleva une discussion animée entre M.M. Amagat [3]) et Cailletet [4])

---

1) Carl's Repertorium. 1879. T. **15**. p. 1 et 1873. T. **9**. p. 69.

2) Mémoires de l'Institut. T. **21**. p. 77, T. **26**. p. 237. Ann. de Chimie et de Physique.. 1871. T. **24**. p. 229.

3) Comptes Rendus. 1880. T. **91**. p. 812, 1881. T. **93**. p. 308. Ann. de Chimie et de Physique. 1883. T. **28**. p. 460.

4) Ann. de Chimie et de Physique. 1880. T. **19**. p. 387.

où celui-là persista dans son assertion que l'air et l'oxygène secs n'oxydent pas même le mercure à 100°. M. BERTHELOT [1]) s'assura que le mercure, quelque pur qu'il soit, se couvre au contact de l'air toujours dans l'espace de quelques jours d'une mince couche d'oxyde mercureux. M. MACULUSO [2]) trouva que le mercure n'est oxydé ni par l'oxygène sec, ni par la vapeur d'eau exempte d'air mais qu'on obtient un résultat tout contraire si le métal est en contact avec l'air humide.

Quant à moi je suis arrivé au même résultat que M. MACULUSO. En effet une partie de ma provision de mercure qui avait été enfermée dans un flacon rempli à demi, mais bien séché à l'avance et fermé par un bouchon percé portant un tube recourbé contenant de l'acide sulfurique, ne montra aucune trace d'oxydation après cinq années; une baguette en verre tournée dans la masse du métal restait pure sans qu'il y adhérât la moindre pellicule d'oxyde mercureux. Le reste du métal fut gardé dans un flacon ordinaire à bouchon en verre, qui s'ouvrait de temps en temps; déjà après quelques mois il se couvrit d'une couche noire.

Des centaines de litres d'air sec ont passé par le mercure sans que celui-ci perdît son éclat métallique. Dans quelques expériences, où le mercure était chauffé jusqu'à 100°—120° le métal commençait à montrer des traces d'oxydation après l'espace de plusieurs heures.

Le choix d'une substance propre à absorber le mercure était le point important que je devais atteindre dans mes recherches. J'ai successivement essayé l'étain, la feuille d'or battu et la pierre-ponce ou l'amianthe impregnée d'or en poudre fine.

J'essayai d'abord de l'étain en feuilles du commerce contenant 1 p.c. de plomb. J'introduisis des rouleaux de feuilles d'étain dans des tubes en verre, de sorte que l'air

---

1) Ann. de Chimie et de Physique. 1881. T. 23. p. 110.

2) Repert. f. Exper. Physik 1883. T. 19. p. 801. Voyez aussi: JOLLY Annales de POGGENDORFF. Jubelband 1874. p. 97.

fût obligé de passer par les étroits canaux annulaires restants. Si ces rouleaux avaient une longueur de 2 d.m. et que le courant d'air passait avec une vitesse de 3 c.c. par seconde, l'absorption du mercure était à peu près totale. Un second tube pareil ne se chargea que de traces minimes du métal et le courant qui y avait passé ne produisit aucun effet sur le papier impregné d'azotate argentique ammoniacal ou de chlorure platinique. Cependant j'ai toujours employé l'or [1]) pour les expériences définitives, puisque l'étain, bien que donnant quelquefois des résultats satisfaisants, s'oxyde parfois à la surface. L'or en feuilles dont je me servis était l'article de commerce employé dans la dorure. Quant à la préparation de l'or pur j'employai à cet effet une pièce de 10 florins; celle-ci fut dissoute dans l'eau régale, la solution fut évaporée à sec; le résidu fut de nouveau dissous dans l'eau; un peu de chlorure d'argent, qui s'était formé, fut séparé par le filtre. La solution filtrée fut diluée jusqu'à ce qu'elle occupât le volume d'un litre et enfin on en précipita l'or au moyen de l'acide oxalique. Le matras contenant le précipité métallique fut retourné, le goulot plongé dans une capsule remplie d'eau; après que l'or en poudre se fut deposé en totalité au fond de celle-ci, on le lava à l'eau et à l'acide azotique, puis on le dissout de nouveau dans l'eau régale. La solution obtenue fut évaporée, diluée et puis on en sépara le métal par la réduction sous l'influence de l'acide sulfureux; la matière floconneuse brunâtre fut encore lavée à l'eau chaude et à l'acide chlorhydrique, et considérée comme pure après toutes ces opérations [2]). Je ne pouvais y

1) Quelques chimistes ont employé le sélénium pour l'absorption des vapeurs du mercure par exemple M. STAS et M. M. DEVILLE et MASCART (Ann. de Chimie 1879. T. 16. p. 524. — Les propriétés de cet élément ne me sont pas connues par propre expérience. L'emploi de l'iode et du soufre ne me semble pas désirable et quant à l'argent ce métal ne me parut avoir aucun avantage sur l'or. Voyez: CROOKES, Nature, 1885, T. 32, p. 283, et CORNU, Journal de Physique, 1886, T. 5, p. 100.

2) Voyez: VAN RIEMSDIJK, Verslag van het muntcollege over 1878. Aanhangsel. bl. 31.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

trouver de cuivre au moyen de l'ammoniaque; à mon regret je n'avais pas les moyens de m'assurer de la pureté du métal par la cupellation.

En même temps que je préparais l'or, j'imprègnai de la pierre-ponce et de l'amianthe d'acide sulfurique pur et concentré en faisant le vide autour de la masse, puis je les chauffai au rouge. Cette opération fut répétée quatre fois. J'achevai la purification en bouillant la pierre-ponce avec l'eau régale, puis avec l'eau et encore une fois avec l'eau régale. Après que la masse eut été chauffée au rouge blanc, on avait le droit de supposer qu'elle était exempte de chlorures, de fluorures et de substances oxydables.

L'or pur fut alors dissous dans l'eau régale; la pierre-ponce et l'amianthe furent imprègnées de la solution dans le vide, puis calcinées au rouge.

Les tubes à absorption (que nous nommerons tubes aurifères) étaient en verre et furent remplis d'un mélange intime de pierre-ponce et d'amianthe dorée et d'or en feuilles. L'un des bouts du tube avait été d'avance étiré en pointe et après que le mélange y eut été introduit on agit de même avec l'autre bout. Un pareil tube préservé contre la poussière de l'air, ne change pas sensiblement ($\pm$ 0,1 m.gr. tout au plus) de poids dans l'espace d'un mois.

Toutes les pesées s'exécutaient sur une excellente balance de M. Olland, à fléau en aluminium indiquant avec certitude les dixièmes de milligramme.

Les expériences furent arrangées de la manière suivante. On fit passer de l'air par:

A. un tube contenant de la ouate de coton et de l'or en feuille,

B. un tube contenant du papier de Merget,

C. un cylindre contenant de l'acide sulfurique et de la chaux sodée,

D. un long tube contenant de l'eau et du papier à filtrer mouillé,

E. et E′ deux tubes contenant de l'acide sulfurique,

F. un tube aurifère,

G. un appareil destiné à saturer l'air de vapeur de mercure,

H et H' deux tubes aurifères,

K. un tube contenant de l'acide sulfurique, et

L. un tube contenant du papier de MERGET.

Les appareils B. et L. gisaient l'un près de l'autre couverts d'un morceau d'étoffe noire. La partie D consistait en un cylindre allongé, fermé en dessous et muni à son goulot d'un bouchon percé portant trois tubes, dont le premier aboutissait près du fond, le second au contraire à quelques centimètres au-dessous du bouchon tandis que le troisième constituait un manomètre ouvert à mercure. Le fond du cylindre était couvert de quelques centimètres cubes d'eau et au-dessus de la surface de l'eau on avait suspendu des bandes de papier à filtrer mouillées. Par le passage de l'air l'eau se refroidit; le papier mouillé a pour but de saturer complètement de vapeur d'eau l'air passant et en même temps d'empêcher que des gouttelettes soient emportées par le courant.

La vapeur d'eau fut absorbée totalement dans E et E'; de l'augmentation en poids de ces deux tubes on pouvait, en tenant compte de la température, déduire par le calcul le volume d'air qui a passé [1]).

L'appareil G portait près de H de même un manomètre à mercure. Si le manomètre de l'appareil D indique un excès de pression $= p$ et celui de G un excès de pression $= q$, la hauteur du baromètre étant $= B$, la tension de la vapeur d'eau dans $D = f$ et le volume de l'air, qui sort de $D = V$, le volume de l'air qui entre en H sera égal à $\frac{B + p - f.}{B + q} V$.

---

1) Pour ce calcul je me suis servi du „tableau contenant le poids de vapeur d'eau dans un litre d'air saturé", qui a été calculé par M. DIBBITS (Zeitschrift für analytische Chemie. 1876. T. 15 p. 144) d'après les données de REGNAULT.

Avant et après chaque expérience on pesait les appareils E et E′, K, F, H et H′ et de temps en temps on se convainquait de l'état des appareils B et L. La lecture de la hauteur du baromètre s'exécutait avant et après et au moins une fois au courant de l'expérience; quant à la température de D et de G et la hauteur du mercure dans les manomètres, on les notait à l'ordinaire une fois par heure. La température variait dans les limites de 2° tout au plus; les manomètres avaient un retrécissement à l'endroit de la courbure afin d'affaiblir les oscillations du mercure.

Remarquons d'ailleurs en général que l'appareil E′ n'augmentait jamais plus en poids que de 2 mgr. et dans la plupart des cas de 0.5 mgr. tout au plus. La plus grande variation dans le poids de l'appareil F était de 0.25 mgr. et c'était une diminution qu'on eut à constater; dans tous les autres cas il y avait une variation de ± 0.1 mgr.

L'appareil K montra dans toutes les expériences une légère augmentation en poids. Le chiffre le plus élevé fut de 0.8 mgr.; je constatai deux fois une différence de 0.5 mgr. et dans les autres cas une variation bien plus faible.

Les appareils B et L ne montraient pas de différence notable. Tous les divers tubes étaient liés par des tubes en caoutchouc à parois assez fortes (diamètre extérieur = 14 m.m.; diamètre intérieur = 4 m.m.). Ils avaient été desséchés d'avance par un séjour dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Le tube servant à conduire l'air saturé de vapeur de mercure dans H, se prolongait environ d'un centimètre dans cet appareil et y était ajusté, en le rodant soigneusement contre l'ouverture de ce tube; en outre la jointure était encore assurée par un tube en caoutchouc sans que cependant la vapeur de mercure pût venir en contact avec celui-ci.

En pesant les appareils F, H et H′ on employait comme tarre un tube pareil.

Voici les détails d'une des expériences exécutées:

Date: le 8 Avril 1884. Commencement de l'expérience $7^h45'$ du matin. Fin de l'exp. 8^h du soir; température du bain d'eau, où séjournaient D et G: 8°.5; 8°.5; 8°.6; 8°.7; 8°.8; X; 9°.0; 9°.1; 9°.2; 9°.2; X; 9°.2; 9°.3. Moyenne 8°.94.

Manomètre p: 74; 74; 75; 74; 76; X; 73; 73; 74; 72; X; 72, 73 m.m. Moyenne 73.5 m.m. = p.

Manomètre q: 19; 20; 21; 21; X; 19; 19; 18; 18; X; 20; 19. Moyenne 19.5 m.m. = q.

Baromètre 758 m.m.; 759 m.m.; 760 m.m. Moyenne 759 m.m. = B.

Augmentation en poids de E 704.5; de E' 0.7; ensemble [705.2 mgr.
" " " " K + 0.5 mgr.
" " " " F + 0.1 "
" " " " H 6.3 mgr., de H' 0.8 mgr.

A 3 heures on suspendit l'expérience pour cinq minutes, afin d'appliquer un nouveau réservoir à air.

La tension de la vapeur d'eau saturée à 8°.94 est de 8.5 m.m. = f.

Le poids d'un litre de cette vapeur 8.78 mgr. (Dibbits).

Ainsi le volume $V = \frac{705.2}{8.78} = 80.32$ litres et le volume de l'air saturé de vapeur de mercure est égal à

$$\frac{759 + 73.5 - 8.5}{758 + 19.5} \times 80.32 = 85.01 \text{ litres.}$$

La vitesse par heure $= \frac{85.01}{12\frac{1}{2}} = 7$ litres.

Ainsi à 9° un mètre cube d'air peut absorber $\frac{6.3 + 0.8}{0.08501} =$ 83.52 mgr. de vapeur de mercure.

Si nous supposons que la vapeur de mercure a une densité de 100 (hydrogène = 1) à la température ordinaire et qu'elle suit la loi de Boyle-Gay-Lussac, 1 mètre cube de vapeur de mercure ayant la température t et étant sous la pression de 1 μ aura le poids de

$$89.6 \text{ mgr.} \times \frac{100}{760\,(1 + 0.00366\,t)} = \frac{11.79}{(1 + 0.00366\,t)}.$$

Le tableau suivant indique le poids d'un mètre cube à la pression de 1 μ pour des températures diverses:

Temp.	Poids d'un M³.	Temp.	Poids d'un M³.
0°	11.79 mgr.	12°	11.29 mgr.
1°	11.75 „	13°	11.25 „
2°	11.70 „	14°	11.22 „
3°	11.66 „	15°	11.18 „
4°	11.62 „	16°	11.14 „
5°	11.58 „	17°	11.10 „
6°	11.54 „	18°	11.06 „
7°	11.50 „	19°	11.02 „
8°	11.45 „	20°	10.98 „
9°	11.41 „		
10°	11.37 „	81°	9.088 mgr.
11°	11.33 „	85°	8.986 „

En partant de la suppositien mentionnée ci-dessus on calcule pour la tension de la vapeur de mercure saturée à 9°: $\frac{83.52}{11.41} = 7.317$ microns.

Quant aux autres expériences je me bornerai à communiquer dans le tableau à la page 182: la vitesse moyenne du courant d'air par heure, le volume d'air qui a été saturé de vapeur de mercure, la température moyenne et l'augmentation en poids de $H + H'$.

Il me reste encore à décrire la partie de l'appareil G, destinée à saturer l'air de vapeur de mercure.

Dans les premières expériences je fis passer l'air par le mercure à la température ordinaire. L'appareil dont je me servis, consistait en un tube horizontal recourbé en haut dans une direction oblique en se terminant en une suite de quelques boules soufflées à la lampe. Ces dernières étaient remplies de petits fragments de verre. Après qu'on eût introduit du mercure dans la partie horizontale on fit passer de l'air. Le mercure jaillissait en petites gouttelettes et se divisait entre les fragments de verre en coulant quelquefois dans la partie horizontale. Nonobstant ce contact intime d'air et de mercure l'évaporation de ce métal n'était que

minime [1]) comme le montre le tableau suivant, contenant le résultat de trois expériences (*Première série*).

Vitesse par heure.	Volume de l'air.	Température.	Perte de G.	Augmentation de H + H'.	D'après H + H'. Vapeur de mercure par M³.	D'après H + H'. Tension de la vapeur de mercure.
4 L	40.2 L	16°.5	0.3 mgr.	0.4 mgr.	10 mgr.	0.9 μ
7 „	60.5 „	14°.0	0.4 „	0.3 „	5 „	0.45 μ
3 „	150 „	15°.1	1.9 „	1.8 „	12 „	1.1 μ

Les chiffres de la dernière colonne approchent sensiblement de ceux de M. Hertz mais on voit sur le champ qu'ils sont plus grands à mesure que le courant d'air a été plus lent. Il était donc apparent que l'air n'avait pas été complètement saturé de vapeur de mercure. C'est pourquoi dans la suite la partie G de l'appareil fut modifiée et arrangée de manière qu'elle consistât en deux parties distinctes: un tube G_1 rempli de mercure chauffé dans un bain de chlorure de calcium à une température de 100°—120° — l'air passait à travers cet appareil — et un réfrigérant G_2. Ce dernier n'était qu'un tube en verre à parois minces, long d'environ 2 M. et à triple courbure (en forme de W.). La première courbure où devait passer l'air contenait un peu de mercure. Deux tampons en laine de verre servaient à retenir les gouttelettes lancées hors du liquide métallique.

L'air dans l'appareil G_1 se chargea d'une quantité plus grande de vapeur de mercure, qu'elle ne pouvait en contenir à la température ordinaire et passait ensuite par un tube, long d'un mètre et entouré d'un autre tube, qui contenait de l'eau ayant la température moyenne de l'air. Dans toutes les expériences on vit se former dans ce dernier une légère

1) En remplaçant le mercure par l'eau et en pressant à travers ce liquide 50 litres d'air sec dans l'espace de 31 minutes, je constatai que la saturation du gaz par la vapeur d'eau avait été complète.

couche, parfois même une gouttelette de mercure. Les deux dernières courbures du tube G_2 au contraire restaient exemptes de mercure liquide [1]). Les deux parties G_1 et G_2 étaient liées par des bouchons en liège; l'extrémité de G_2 avait été rodée de manière qu'elle s'adoptât directement à l'appareil H. (Voyez ci-dessus).

Le réfrigérant G_2 fut plongé dans une dame-jeanne pleine d'eau ou dans un grand cylindre contenant un mélange de neige et d'eau; entre les courbures de l'appareil G_2 étaient suspendus le tube D et deux thermomètres qui se trouvaient à des hauteurs différentes.

Ordinairement la surface du mercure dans l'appareil G_1 gardait son aspect uni et miroitant; seulement dans quelques expériences de longue durée le métal montra des traces d'oxydation. Le mercure contenu dans la courbure de G_2 au contraire ne subit aucun changement. Les tubes G et les tubes aurifères de même que le mercure métallique étaient d'avance soigneusement desséchés. Je faisais toujours passer un litre de gaz avant que l'appareil H fût attaché à l'appareil G_2.

Dans les expériences de la *deuxième série* je pressai l'air au travers de l'appareil.

Dans les expériences de la 3me série j'employai de l'azote, préparé en faisant passer de l'air sur le phosphore brulant (BRUNNER [1])) et en laissant le gaz restant pendant une semaine en contact avec des morceaux de phosphore. Les gaz se trouvaient dans des dames-jeannes (ballons à alcool) ayant une capacité de 60 à 80 litres et furent chassés du réservoir par de l'eau qui se trouvait dans un ballon placé à un niveau plus élevé ou bien par l'eau provenant de la conduite d'eau.

1) Plus d'une fois j'ai fait passer après l'expérience une goutte d'acide azotique par la derniere courbure sans que je pusse constater la présence du mercure.

2) BRUNNER. Ann. de POGGENDORFF. 1834. T. 31. p. 3. B. VERVER: Bulletin des Sciences physiques et naturelles de Neerlande. Année 1840. p. 205. Ces savants employaient tous les deux cet agent pour la détermination de la teneur en oxygène de l'air.

De temps à autre je me servis aussi de gazomètres en cuivre. Puisque l'azote n'avait pas passé sur le cuivre incandescent, il contenait encore toujours un peu d'oxygène. Cinq analyses eudiométriques du gaz employé (exécutées par le contact prolongé avec le phosphore) donnèrent 0.5, 0.4, 0.9, 1.05 et 0.6 p.c. d'oxygène.

Dans la quatrième série d'expériences j'employai l'acide carbonique préparé en chauffant le bicarbonate sodique. Le gaz traversait un flacon ayant une capacité de 2 litres et passa ensuite dans le tube A. A l'appareil C fut substitué un autre contenant une bouillie de bicarbonate sodique. Les tubes furent remplis d'air atmosphérique avant le pesage. Afin de pouvoir comparer mes résultats avec ceux de M.M. Hagen et Hertz, j'exécutai deux expériences à 80° C. (5me série), où G_1 fut chauffé au bain d'huile à environ 200° et G_2 dans un bain d'eau chaude. Il s'agit surtout de maintenir cette dernière partie de l'appareil à une température constante, puisque de 80° à 90° la tension de la vapeur de mercure augmente de la moitié de sa grandeur. Je ne réussis à maintenir la température constante qu'à $\pm$ $1^1/_2$ degré près. J'employai comme gaz l'azote contenant à peine 0.1 p.c. d'oxygène; l'eau étant privée d'avance de l'oxygène dissous. Le mercure dans l'appareil G_2 était resté intact, celui contenu dans G_1 n'avait perdu que très peu de son éclat.

Dans toutes ces expériences les gaz furent chassés à travers les appareils par pression. Les expériences de longue durée durèrent plus d'une journée. On pesait alors les tubes E et E' à la fin de chaque journée; les autres restaient fermés pendant ce temps.

Dans la 6me série l'air fut aspiré à travers les appareils au moyen d'un aspirateur à gouttes. Cette méthode ne vaut pas celle où l'on fait passer l'air par pression (Dibbits l. c. p. 169). Le courant d'air, qui éprouvait une résistance sensible ne commençait à passer avec une régularité suffisante que lorsque j'avais intercalé entre l'aspirateur et l'appareil L un flacon

ayant une capacité de 8 litres. Malgré cette précaution le courant n'était pas si régulier que lorsqu'on chassait l'air à travers l'appareil par pression.

Enfin dans la 7me série d'expériences j'appliquai une méthode entièrement différente pour l'absorption de la vapeur de mercure. L'air venant de G_2 ne passait pas sur de l'or divisé mais par de l'eau chlorée contenue dans un flacon laveur; celui-ci était suivi d'un appareil à boules contenant de l'acide azotique et d'un second appareil analogue chargé d'eau chlorée. On examina séparément après l'expérience le contenu de chacun de ces trois appareils.

Les liquides furent évaporés avec précaution dans une cornue, neutralisés par l'ammoniaque, acidifiés de nouveau par l'acide chlorhydrique et précipités par l'hydrogène sulfuré. Les signes caractéristiques propres à une solution mercurique, la coloration successive en blanc en brun et en noir étaient faciles à constater.

D'après une détermination colorimétrique le liquide du second appareil à boules contenait à peine 0.2 mgr. de mercure, le premier appareil analogue 1 mgr.; dans le flacon laveur s'était donc dissoute la presque totalité du mercure vaporisé. Le sulfure de mercure fut du reste dosée selon la méthode usitée.

Les résultats de ces cinq séries, obtenus dans 23 expériences diverses sont rassemblés dans un même tableau (Voyez: p. 182).

Voici les quantités d'air examinées et de mercure absorbé.

Série	2	982	litres	d'air	87.65	mgr.	de	mercure.
„	3	152	„	„	15.0	„	„	„
„	4	97	„	„	7.3	„	„	„
„	6	168	„	„	18.2	„	„	„
Total		1399	„	„	128.15	„	„	„

En dissolvant l'or mercurifère, en précipitant l'or et en séparant le mercure j'ai retrouvé 93 mgr. de mercure à l'état métallique.

Avant de communiquer le résultat de toutes mes expériences sous la forme de quelques chiffres concrets, je crois utile de considérer les diverses sources d'erreur, le degré de probabilité et de confiance que méritent mes déterminations.

Dans tous les genres d'expériences qui ont pour but de déterminer des quantités très petites ou d'atteindre une précision extraordinaire on ne saurait être trop sceptique [1]). Celui qui a étudié les mémoires de M.M. STAS et REGNAULT, a la conviction intime des difficultés énormes à vaincre dans ce genre de recherches.

Le volume des gaz, qui ont passé par D et par E + E', n'était connue qu'avec une certitude d'environ 1 p.c. (Voyez: DIBBITS, l. c. p. 139—140).

La température du bain d'eau, où étaient plongés D et G_2 n'était pas tout à fait constante. Puisque les expériences commençaient dans la matinée, les températures allaient la plupart des fois en croissant. Les variations étaient en général plus petites qu'elles ne l'étaient dans l'exemple cité (p. 172), vu que le bain d'eau contenait plus de 50 litres de liquide et était environné de foin. En faisant passer un courant d'air à travers l'eau on réussit assez bien à égaliser la température dans ce milieu. (Différence maximum 1° à 1°.5). La différence entre la température du gaz qui entrait dans H et celle du bain d'eau ne peut avoir été que très minime.

Le bain d'eau était protégé par deux écrans contre la chaleur émanant du bain de chlorure de calcium G_1. D'après ce que j'ai communiqué ci-dessus il est très probable que l'air

---

1) On en trouve des exemples chez plusieurs physiciens et chimistes de renom. „On ne saurait trop le répéter, dans l'expérience il y a une limite au delà de laquelle on ne peut plus répondre de rien." Voilà les propres paroles du maitre de la chimie de précision, autorité dans le domaine de la métronomie.

entrait dans l'appareil H. saturé autant que possible de vapeur de mercure; quant à la forme de l'appareil G_2, elle a été modifiée plusieurs fois: en effet la largeur de ce tube variait de 5 à 15 m.m. Quelquefois les deux premières courbures de cet appareil étaient relativement larges, tandis que les courbures suivantes étaient retrécies, afin d'éliminer l'absorption de la vapeur de mercure par le verre. En somme je n'ai pu constater des différences sensibles.

L'incertitude quant à l'augmentation en poids des tubes aurifères monte à environ 0.1 mgr.

En tenant compte de l'ensemble de toutes ces influences on arrive à une incertitude du résultat final de $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ des valeurs trouvées.

Regnault [1]) a démontré, que la tension de vapeurs est toujours plus grande dans le vide que dans l'air atmosphérique, l'hydrogène, l'acide carbonique et l'azote. Les parois en verre condensent une partie de la vapeur à leur surface et seulement dans le cas où l'évaporation est très active (par exemple dans le vide), cette perte est réparée immédiatement.

De l'autre côté la densité de la vapeur saturée est considérablement plus grande que celle de la vapeur non saturée. Pour certaines substances, par exemple pour l'eau ces deux influences se compensent à peu près réciproquement; on ne saurait dire, quelles sont ces influences relativement à la vapeur de mercure.

Et outre les circonstances perturbatrices, dont nous pouvons nous rendre compte, on commet nécessairement dans chaque détermination de tout genre des fautes constantes qu'on ne connaît pas ou dont on ne peut supputer la grandeur et qui par conséquent rendent très difficile le jugement sur l'exactitude des résultats.

C'est sous cette réserve que je résume mes résultats, dans les termes suivants:

---

1) Mémoires de l'Institut, 1862, T. **26**, p. 679, 713.

L'air sec, l'azote et l'acide carbonique se chargent de vapeur de mercure dans les proportions suivantes:

à 0°	55	milligrammes par mètre cube.
à 10°	90	„ „ „ „
à 20°	145	„ „ „ „

Quand on adopte pour la densité de la vapeur de mercure saturée à la température ordinaire le chiffre 100, sa tension dans l'air, l'azote et l'acide carbonique est

	de 4.7	microns	à 0°
	„ 8	„	à 10°
et	„ 13	„	à 20°.

Utrecht. *École vétérinaire.*

Remarques sur le Tableau, p. 182

Série I, voyez p. 175.

L'ordre dans lequel se suivaient les déterminations de chaque série est le même que celui qu'on a observé dans le tableau.

Les volumes ne sont indiqués que par des litres entiers; les températures par des degrés entiers.

L'expérience n°. 19 a échoué évidemment. Le n°. 3 donne de même un résultat relativement très divergent, mais il n'y a aucune raison pour le rejeter.

Je trouvai donc

à 0°	49 mgr.	à 10°	88 mgr.	à 14°	111 mgr.
	61 „		90 „		113 „
	57 „		96 „	Moyenne	112 „
	52 „	Moyenne	91 „		
Moyenne	55 „				
Pression	4.7 μ		8 μ		10 μ

TABLEAU

contenant les résultats numériques des déterminations.

N°. des expériences.	Vitesse du courant de gaz par heure.	Nombre de litres d'air passé par l'appareil.	Température.	Augmentation en poids de H + H'.	Poids d'un mètre cube de vapeur sat. de mercure.	Tension de la vapeur saturée de mercure.
Série II. De l'air atmosphérique chassé à travers l'appareil.						
1	8 litres	78 litres	12°	8.9 mgr.	114 mgr.	10.1 μ
2	4 „	60 „	18°	8.8 „	147 „	13.3 „
3	5 „	127 „	0°	6.25 „	49 „	4.2 „
4	8 „	103 „	4°	6.9 „	67 „	5.8 „
5	7 „	85 „	9°	7.1 „	84 „	7.3 „
6	8 „	121 „	10°	10.6 „	88 „	7.7 „
7	8 „	98 „	0°	5.95 „	61 „	5.15 „
8	4 „	63 „	20°	9.2 „	146 „	13.3 „
9	5 „	101 „	14°	11.2 „	111 „	9.9 „
10	3 „	52 „	7°	4.25 „	82 „	7.1 „
11	6 „	94 „	10°	8.5 „	90 „	7.95 „
Série III. De l'azote chassé à travers l'appareil.						
12	3 „	49 „	10°	4.7 „	96 „	8.4 „
13	3 „	51 „	0°	2.9 „	57 „	4.8 „
14	3 „	52 „	19°	7.4 „	142 „	12.9 „
Série IV. De l'acide carbonique chassé à travers l'appareil.						
15	4 „	44 „	0°	2.3 „	52 „	4.4 „
16	5 „	53 „	11°	5.0 „	94 „	8.3 „
Série V. De l'azote chassé à travers l'appareil à des températures élevées.						
17	4 „	20 „	81°	20.3 „	1015 „	111.7 „
18	3 „	18 „	85°	20.1 „	1117 „	124.3 „
Série VI. De l'air atmosphérique aspiré à travers l'appareil.						
19	courant d'air très inégal	35 „	12°	2.3 „	66 „	5.8 μ
20	5 litres	61 „	16°	7.8 „	128 „	11.5 „
21	7 „	72 „	13°	8.1 „	113 „	10.0 „
Série VII. De l'air atmosphérique chassé à travers l'appareil. Mercure condensé dans l'eau chlorée.						
22	8 „	82 „	10°—16°	sulfure mercurique 10.1 „	106 „	9.4 „
23	7 „	67 „	14°	8.8 „	113 „	10.1 „

NOTE ADDITIONNELLE.

Dans le cours de cette année, M.M. RAMSAY et YOUNG [1]) ont publié leurs déterminations sur la tension du vapeur de mercure entre 131°.8 et 448°. En se servant de la formule d'interpolation de BIOT (leurs constantes sont calculées des valeurs pour 160°, 220° et 280°) ils ont construit des tableaux de la tension de 40° jusqu'à 500°. Une partie de ces valeurs est reproduite à la p. 161. Ils évaluent la tension à $40° = 8\,\mu$; à $50° = 15\,\mu$; à $100° = 270\,\mu$; valeurs concordantes avec celles de M. HERTZ, mais obtenues comme celles du savant allemand par extrapolation.

Tout récemment M. IHMORI [2]) a publié six déterminations du poids de la vapeur de mercure. Il fit absorber la vapeur, contenue dans un ballon vide d'air et d'une capacité de 0.928 litre, par le noir de platine. Une balance, dont une division correspondait à $^1/_{300}$ m.gr., servit à evaluer l'augmentation en poids du platine. Celle-ci fut trouvée pour $0° = 1.0$ div. et pour $15° = 3.4$ div., ce qui correspond à une tension de $0.33\,\mu$ et $1.1\,\mu$. Le platine n'absorbe pas complètement la vapeur de mercure: $0.77\,\mu$ serait donc la différence des tensions pour 15° et 0°.

Ces expériences seront peut-être répétées avec un ballon de 20 L.; je m'abstiens donc d'une critique de leurs résultats.

---

1) Journal of the Chem. Soc., 1886, T. **49**, p. 37.

2) WIEDEMANN's Annalen, 1886, T. **28** p. 81; T. **27**, 483.

EXTRAITS.

Sur la préparation du mercure fulminant.

PAR C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

L'auteur a constaté que des deux méthodes indiquées dans les traités la moins dangereuse est celle d'après laquelle on verse la solution azotique du mercure dans l'alcool. Pour préparer un mélange d'acide azotique et d'alcool, il faut agir de la même manière.

Sur le produit solide de l'action de l'acide azotique sur le cymène [2]).

PAR A. F. HOLLEMAN.

Ce produit qui a déjà été quelquefois l'objet de recherches, a été considéré tantôt comme le nitrocymène tantôt

1) Ber. d. D. ch. Ges. zu Berlin 19. p. 1370.

2) Académie Royale des Sciences à Amsterdam Section des Sciences. Séance du 26 Juin 1886. Communiqué par M. FRANCHIMONT.

comme un autre corps. En modifiant la manière de l'obtenir l'auteur réussit à augmenter un peu le rendement qui, quoique encore très faible, s'élève maintenant de 12—15 % du cymène employé. Une série d'analyses élémentaires démontra que ce corps a la composition $C_9H_8AzO_2$; il peut donc être un composé nitré mais pas un nitrocymène, puisqu'il renferme un autre nombre d'atomes de carbone et beaucoup moins d'hydrogène [1]). On n'a pu démontrer que la formule $C_9H_8AzO_2$ indique le poids moléculaire, parce que la substance ne permet pas d'en déterminer la densité de vapeur; elle fait explosion à 160° dans le vide.

Le corps est décomposé tant par l'acide sulfurique que par la soude caustique, avec production d'acide paratoluique. Ce fait déjà remarqué par les devanciers de M. Holleman fut de nouveau constaté par lui afin d'en tenir compte dans ses essais de réduction. Entre les divers moyens employés pour la réduction, l'acide acétique dilué avec de l'eau et la poudre de zinc, à l'ébullition, fournirent le résultat suivant. Le produit principal est un corps cristallisé, incolore et inodore, formant des aiguilles plates se fondant à 159°. Le rendement n'est qu'un tiers environ du poids du composé nitré. Comme produits accessoires il trouva l'ammoniaque et un corps liquide d'une odeur particulière, aromatique, insoluble ou peu soluble dans l'eau.

Ce nouveau corps ne contient pas d'azote; l'analyse élémentaire lui assigne la composition C_9H_9O. Il ne se sublime pas sans décomposition par la chaleur, et n'est pas volatil avec les vapeurs d'eau; il n'est pas soluble dans l'eau, ni dans la potasse ni dans l'acide chlorhydrique; il ne se dissout pas dans l'essence de pétrole, peu dans l'alcool, plus dans la benzine.

Afin de se former une idée de la manière dont l'oxygène est lié dans ce corps, il essaya l'ébullition avec du chlorure

---

1) On constata la production de l'acide carbonique pendant le traitement du cymène avec l'acide azotique.

d'acétyle et obtînt un corps bien cristallisé en petites plaques luisantes, se fondant à 164°. L'analyse élémentaire conduisit à la formule $C_{18}H_{16}O$. Ce corps est donc formé du précédent par élimination d'eau.

En faisant bouillir le corps, obtenu par la réduction du composé nitré, avec une solution d'acétate d'ammoniaque dans l'acide acétique il obtint un corps bien cristallisé se fondant à 197° et répondant par l'analyse élémentaire à la formule $C_{18}H_{17}Az$.

Enfin il chauffa le produit de réduction avec du pentasulfure de phosphore en tube clos de 160°—170°. Il s'était produit de l'acide sulfhydrique et un corps cristallisé renfermant du soufre; ce dernier, purifié et sublimé se fondait à 171°. Avec l'isatine et l'acide sulfurique il produisait une coloration verte.

Les résultats de ces trois expériences rappellent vivement la conduite des diacétones (1.4) étudiés récemment par M.M. Paal et Knorr. Ces corps donnent avec des déshydratants des dérivés de la furfurane; avec l'acétate d'ammoniaque des dérivés du pyrrol, avec le pentasulfure de phosphore des dérivés du thiophène.

Si la formule du produit de reduction est $C_{18}H_{18}O_2$, ce corps pourrait être un tel diacétone; il donne nettement la réaction sur ces corps indiquée par M. Knorr; en outre le produit $C_{18}H_{17}Az$ semble être un dérivé du pyrrol puisqu'une évaporation avec de l'acide muriatique concentré produit une résine rouge, réaction que présentent les dérivés du pyrrol. Le dernier produit enfin peut être un dérivé du thiophène, ainsi que l'indique la coloration avec l'isatine et l'acide sulfurique.

De nouvelles expériences seront faites surtout pour démontrer la relation entre le composé nitré et son produit de réduction.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Les chromates de mercure ammoniacaux.

PAR C. HENSGEN.

I. MM. MILLON [1]), HIRZEL [2]), et GERRESHEIM [3]) se sont occupés principalement de la grande classe des combinaisons mercuri-ammoniacales, après que KANE [4]) eût observé que l'ammoniaque y est liée fortement, du moins en partie. Seul M. HIRZEL a traité les combinaisons dans lesquelles entre aussi l'acide chromique [5]). Pendant mes recherches sur les chromates j'eus l'occasion de faire des observations, qui ont échappé à M. HIRZEL et à ses successeurs, et qui m'engagèrent à contrôler et à compléter leurs analyses. D'ailleurs, une des formules de HIRZEL me semblait invraisemblable, impossible même, pour d'autres raisons.

1) MILLON, Ann. de Chim. et de Phys. [3]. t. **10**. p. 392.

2) HIRZEL, Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen. Leipzig 1852.

3) GERRESHEIM, Ann. der Chemie und Pharmacie **195**. S. 373.

4) KANE, Ann. de Ch. et de Phys. [2] t. **72**, p. 215.

5) Loc. cit. pag. 30 et suivantes.

Les recherches antérieures sur les combinaisons de l'acide chromique avec l'ammoniaque et l'oxyde mercure nous ont appris ce qui suit:

II. M. Hirzel a fait bouillir une solution de dichromate d'ammonium avec de l'oxyde de mercure; il a pulvérisé le résidu, et il a répété plusieurs fois ces opérations. Après avoir lavé avec de l'eau, il obtint une poudre sablonneuse. Ses analyses ne portent que sur le mercure et le chrome; de ces deux chiffres, et de l'analogie avec d'autres combinaisons déjà connues, il déduisit une formule, qui s'accorde avec la réaction suivante:

$$8\,HgO + 3\,[(NH_4)_2Cr_2O_7)] = 2\,(NH_4)_2CrO_4 + 2\,H_2O + \left[(N\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}OH_2)_2O\,.\,4\,(HgCrO_4)\ ^{1)}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

En traitant ce corps avec l'ammoniaque, il se change d'après M. Hirzel en une combinaison qui contient moins d'acide chromique, de couleur jaune-clair, dont la formule (d'après la notation actuelle) est:

---

1) Je donne une formule pour ces combinaisons amidées, d'après laquelle elles sont dérivées de la base de Millon, considérée comme un oxy-dimercuri-oxyde d'ammonium.

$$\left(N\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}OH_2\right)_2O. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Les formules et les réactions anciennes, qui s'accordent avec d'autres hypothèses sur leur constitution, sont comme il suit:

a. dérivées du nitrure de mercure Hg_3N.

$$8HgO + 3\,(NH_3OH\,2\,CrO_3) = 2\,(NH_3\,.\,OH\,.\,CrO_3) + 2\,HO + [(Hg_3N\,.\,2\,(HgO\,.\,CrO_3)\,2\,OH)\,.\,3\,(HgOCrO_3)]. \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

b. dérivées de l'amide de mercure $HgNH_2$

$$8\,HgO + 3\,(NH_3OH\,.\,2\,CrO_3) = 2\,(NH_3OHCrO_3) + 2\,HO + + HgNH_2 + 4\,HgO\,.\,CrO_3 + 3\,(HgOCrO_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4b)$$

c. dérivées, d'après les vues de M. Hirzel, de sa monoxymercurazotine [HgO (HgN 2 HO)].

$$8\,HgO + 3\,(NH_3\,.\,OH,2\,CrO_3) = 2\,(NH_3OHCrO_3) + 2\,HO + [(HgO\,.\,NHg_3\,2\,HO)\,.\,4\,HgO\,.\,CrO_3] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\Big\{OH_2)_2\,O\,.\,CrO_3\ ^{1)}\,.\ .\ .\ .\ .\ (2)$$

Ce qui répond à un turbith ammoniacal. M. HIRZEL n'en a dosé que le mercure et le chrome (deux analyses).

On conviendra que la formule d'un corps, qui a un poids moléculaire tellement élevé, reste incertaine, lorsqu'elle repose sur si peu de données analytiques; surtout, si la détermination de l'azote et de l'hydrogène font défaut. Mais il y a plus. On trouve que, si l'on fait un autre partage dans la formule, toute une série de combinaisons est possible qui contiennent les mêmes poids de chrome et de mercure, et qui possèdent à peu près le même poids moléculaire [2]).

Il faut supposer alors dans la formule les deux composants suivants: un dichromate d'oxydimercuri-ammonium et un chromate basique de mercure

$$(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>OH_2)_2Cr_2O_7\ \text{ct}\ 2\,(2\,HgO\,.\,CrO_3)\,.\ .\ .\ (8)$$

Poids mol. du premier composant	1063,7	4 Hg et 2 Cr	799,2 Hg et 104,9 Cr.
Poids mol. du second composant	1079.7[6]	4 Hg et 2 Cr	

Chaque combinaison arbitraire des deux composants serait donc possible; elle répondrait toujours aux analyses de M. HIRZEL.

III. Action de HgO sur le dichromate d'ammonium.

Quand on fait bouillir longtemps une solution de dichromate

---

1) *a.* dérivée du nitrure de mercure

$$(Hg_3N\,.\,HgO\,.\,CrO_3\,.\,2\,HO)\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (6a)$$

b. dérivée de l'amide de mercure

$$HgNH_2\,.\,3\,(HgO\,.\,CrO_3)\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (6b)$$

c. d'après M. HIRZEL un chromate de monoxymercurazotine

$$HgO\,(NHg_3\,.\,2\,HO)\,.\,CrO_3\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (7)$$

2) Déjà Mr. JÖRGENSEN y a fait allusion dans une note. Voyez GMELIN KRAUT, Handbuch der Chemie, 1876. Anorganische Chemie. B. III. S. 873.

d'ammonium, ou — ce qui vaut mieux — quand on broie de l'oxyde de mercure jaune avec de l'eau et qu'on l'introduit ensuite par petites doses dans une solution concentrée et chaude du dichromate, on observe que l'oxyde se dissout en grande quantité. Quand la solution est saturée, elle dépose abondamment après le refroidissement un corps, qui cristallise en aiguilles ou paillettes d'un lustre d'or. Après avoir été essorées, celles-ci se laissent laver avec l'eau, l'alcool et l'éther sans se dissoudre. A l'air ou dans l'étuve elles peuvent être desséchées sans s'altérer.

Ces cristaux contiennent hormis le mercure et le chrome encore les élements N, H, O. Ils sont très solubles dans l'acide chlorhydrique, mais très peu dans l'acide nitrique ou sulfurique dilué.

Dans des acides chauds et concentrés ils se dissolvent beaucoup mais avec décomposition.

La potasse caustique à chaud donne un abondant dégagement d'ammoniaque.

Par un échauffement rapide les cristaux se décomposent avec déflagration et les particules sont projetées dans toutes les directions. Quand on élève lentement leur température, les cristaux se changent entre 170°—200° en une masse noire graphitique, qui, à une température encore plus élevée, se décompose encore une fois et tout d'un coup, et laisse pour résidu un oxyde de chrome cristallin et pur.

Je fis les analyses selon la méthode suivante:

Le dosage exact du mercure comme métal, en calcinant la substance avec la chaux caustique, prouva être impraticable, comme dans tous les cas où le corps se décompose avec explosion. Il est extrêmement difficile de réunir ensemble les gouttelettes infiniment petites, qui se sont déposées dans le récipient, et encore des vapeurs de mercure sont entrainées en dehors du flacon laveur, qui se trouve au bout de l'appareil.

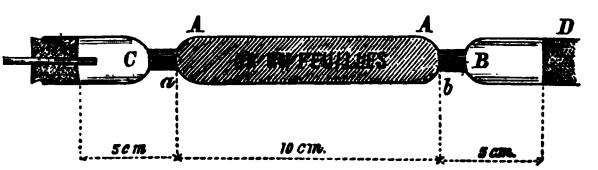
En outre, la grande quantité de vapeur d'eau qui se forme dans le tube à calcination favorise une oxydation

partielle du mercure, ainsi que je l'ai observé distinctement. Par ces deux causes on obtient des chiffres trop bas, comme je m'en aperçus plus tard. (Deux analyses donnaient 42.5 et 42.2 % Hg).

Pour doser le mercure et le chrome dans une même portion je fis dissoudre à chaud les substances dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique; j'en obtins la réduction avec l'alcool, et, après dilution, je les précipitai par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de mercure fut pesé. Dans la liqueur filtrée le chrome fut dosé comme oxyde.

L'azote fut dosé volumétriquement en brulant la substance avec l'oxyde de cuivre, suivi d'une spirale de cuivre métallique, dans un courant d'acide carbonique; ou bien en le transformant en ammoniaque, à l'aide de la potasse caustique et ensuite de l'iodure de potassium.

Le dosage de tout l'hydrogène fut effectué aussi selon la première méthode, en brûlant la substance avec l'oxyde de cuivre suivi d'une spirale de cuivre dans un courant d'acide carbonique. Pour empêcher que le mercure se portât dans le tube à chlorure de calcium, le tube à calcination, plus long que d'ordinaire, offrait dans sa partie BC, qui sortait du four, deux rétrécissements (*a* et *b*) à une distance réciproque de 10 c.m. Dans cet intervalle A une couche d'or en feuilles était contenue entre deux tampons d'asbeste.



En ayant soin de faire subir à la partie entre B et C un échauffement modéré, l'eau ne s'y condense que pour une minime partie, et pour la plupart en C; elle en est facilement chassée à la fin de l'opération.

Tableau des analyses [1]).

Poids de la matière analysée.	0.4004	0.2104	0.7792	0.6775	0.6106	0.9131	0.5581	0.5976	Moyenne.	Proportion des atomes.
Hg	43.70	43.63							43.66	4.0
Cr	22.80	22.70	22.84						22.78	8.0
N				6.45	5.81	6,30			6.52	8.2^6
H							1.55	1.62	1.58	28.9

Restait à déterminer, si l'azote se trouvait dans les cristaux partiellement comme combinaison amidée, partiellement comme ammoniaque, ou bien entièrement comme ammoniaque.

Avec une proportion atomique

$$Hg : N : Cr = 1 : 2 : 2$$

s'accorderait une formation de la combinaison amidique selon l'équation:

$$4HgO + 4\left[(NH_4)_2Cr_2O_7\right] = \left[(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}OH_2)_2O\,.\,2CrO_3\,.\,3\left((NH_4)_2O.2CrO_3\right)\right] + 2\,H_2O. \quad (9)$$

Cette équation exclut une formation de chromate d'ammonium neutre [2]). Une seule molécule de dichromate s'est

---

1) M. Hirzel donne le sommaire suivant de ses analyses:

	Equivalents.	Calculé.		Calculé.	Trouvé.
Hg	3	27.78	= HgO	30.00	80.24
HgO	5	50.00		50.00	
N	1	1 30	= NH_3	1.58	
CrO_3	4	19.26		19.26	19.47 — 19.07
H_2O	2	1.66			

2) M. Hirzel suppose pour sa formule de décomposition, qu'il y a formation de chromate d'ammonium neutre. Il tire cette conclusion de la couleur plus claire que prend la liqueur. Or, il va sans dire qu'aussi sans cette supposition (et en tenant considération de l'eau formée) la liqueur doit prendre une teinte plus claire, parce que une quantité considérable de dichromate est consommée pour former le nouveau composé. D'ailleurs si réellement le chromate neutre s'était formé, on l'aurait reconnu en chauffant la liqueur. Dans ce cas il aurait dû se produire un dégagement d'ammoniaque et recomposition du dichromate:

$$2\,(NH_4)_2CrO_4 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

unie à l'oxyde de mercure, en formant une moléc. de dichromate d'oxydimercuriammonium et deux moléc. d'eau.

Cependant la formation d'un simple sel double de l'acide chromique répond aussi bien aux chiffres de l'analyse selon l'équation :

$$HgO + (NH_4)^2Cr_2O_7 = [HgCrO_4 . (NH_4)^2CrO_4] \quad . \quad (10)$$

sans qu'un chromate d'ammonium neutre prenne naissance. Il ne serait question alors que d'une combinaison de l'oxyde de mercure avec l'acide chromique, qui s'unirait au chromate d'ammonium neutre restant ; ce sel double serait soluble dans l'excès du dichromate d'ammonium.

IV. Les amides mercuriques sont caractérisées en ce qu'elles ne dégagent que très difficilement, ou point du tout, leur azote comme ammoniaque par la réaction de la potasse caustique. Quoique l'amidure formée selon la formule (9) contiendrait $^3/_4$ de son azote comme ammoniaque, le fait, que les cristaux dégagent avec la potasse de l'ammoniaque en abondance, n'excluerait pas encore la présence du groupe amidique ; parce que la décomposition pourrait avoir lieu d'après l'équation :

$$\left(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>OH_2\right)_2 O(CrO_3)^2 . 3\left[(NH_4)_2O . 2\,CrO_3\right] + 16KOH =$$
$$\left(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>OH_2\right)_2 O . CrO_3 + 8\,K_2CrO_4 + 6\,NH_3 + 11\,H_2O. \quad (11)$$

Le résidu insoluble du traitement avec la potasse a conservé sa structure cristalline primitive ; seulement sa couleur est devenue plus claire.

D'après la formule ce résidu, qui retient encore de l'azote, devrait être un chromate d'oxydimercuri-ammonium, parcequ'une partie de la potasse enlèverait aussi la moitié de l'acide chromique au dichromate original. Au contraire, si l'oxyde mercurique n'avait formé avec le dichromate d'ammonium qu'un sel double (10), le traitement avec la potasse aurait dû produire un dégagement complet de l'azote (comme

NH_3) et un résidu de chromates basiques de mercure. Cette observation me porta à analyser la substance cristalline à couleur jaune d'or de la manière suivante.

IV. *Action à chaud de la potasse caustique dissoute.*

La substance fut bouillie avec une solution de potasse caustique; ce qui passait fut recueilli dans l'acide chlorhydrique dilué; le sel ammoniac obtenu par évaporation fut pesé et calculé comme azote

I. 4.6 % N
II. 4.65 „

Le résidu (en quantité notable) fut lavé à l'eau, séché à 110° et bouilli avec une solution concentrée d'iodure de potassium; ce qui distillait donna

III. 1.51 % N
IV. 1.56 „

Si l'on compare ces valeurs avec celles des dosages précédents, il en résulte:

	Dégagé par la potasse	Ensuite par l'iodure de potassium	Azote en tout	Azote obtenu par l'analyse volumétrique dosé dans une seule opération.
	Moyenne des analyses			
Azote	4.63	1.53	6.16	6.52

L'accord est très satisfaisant. La substance jaune d'or contient sans aucun doute $^3/_4$ de son azote comme ammoniaque et $^1/_4$ comme amidure. Il en résulte que l'équation (9) est la vraie, et que les cristaux ont la composition:

$$\left[(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 \,.\, 3\,[(NH_4)_2Cr_2O_7]\right]$$

	Calculé.	Trouvé.
Hg	43.48	43.66
Cr	22.84	22.78
N	6.10	6.52
H	1.50	1.58
O	26.08	25.46 (par differ.)
	100.00	100.00

Le corps obtenu et analysé par M. Hirzel doit avoir été le même composé, mêlé à des chromates de mercure basiques, peut être aussi à l'oxyde de mercure

V. *Action de l'ammoniaque sur les cristaux.*

En traitant les paillettes ou aiguilles susdites avec de l'ammoniaque, à la température de l'ébullition, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de l'ammoniaque ne prenne plus une teinte jaune, on obtient le même composé jaune que lors du traitement avec la potasse. Après avoir été lavé et séché de la même manière il se présente comme une poudre jaune-canari clair, qui ne dégage point d'ammoniaque avec la potasse; ce qui n'a lieu que par l'iodure de potassium. Par l'échauffement il prend peu à peu une teinte plus foncée (à 200°), et se décompose à une température plus élevée; sur la flamme libre, avec déflagration; pourtant cette décomposition n'est pas si violente que celle du premier composé.

Analyses.

Poids de matière analysée	0.7175	1.9569	2.0900	0.9718	2.0117	2.2508	1.6408	En moyenne	Proportion des atomes	Calculé.
Hg	81.61	81.95						81.78	4	Hg_4 81.61
Cr	5.68	5.40						5.54	0.94	Cr 5.35
N			3.01	2.77 1)	3.12			2.96	2.07	N_2 2.87
H						0.60	0.56	0.58	5.6 2)	H_4 0.41
O(par diff.)								9.14	5.6	O_6 9.76
										100.00

Ces chiffres démontrent en accord avec la formule de décomposition, que la poudre jaune-clair est un chromate neutre d'oxydimercuri-ammonium:

$$\left(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>OH_2\right)_2 CrO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

qui a pris naissance selon l'équation:

1) Dosé à l'aide de l'iodure de potassium.

2) On veuille remarquer, qu'une différence de ± 0.1 % dans l'analyse produise une différence de ± 1 atome d'hydrogène, à cause du poids moléculaire élevé du corps.

$$\left[(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 . 3(NH_4)_2Cr_2O_7\right] + 14\,NH_4OH =$$
$$(NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7\,(NH_4)_2CrO_4 + 7\,H_2O. \quad . \quad (13)$$

L'action de l'iodure de potassium sur l'amidure est exprimée par l'équation

$$(NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 8KI = 4HgI_2 + K_2CrO_4 + 2NH_3 + 6KOH \quad (14)$$

La formule du second composé est encore en accord avec les données de M. Hirzel [1]), quoique ses analyses ne suffisaient pas pour le prouver. Ce n'est que par l'analogie avec d'autres composés connus qu'il a proposé la bonne formule.

VI.

En digérant du chromate de mercure avec une solution concentrée et chaude de chromate d'ammonium, on obtient une solution brune. Quand on la verse dans un excès d'eau froide, il se dépose aussitôt une poudre (couleur jaune soufre) excessivement fine. Elle a la même composition que le corps, que je viens de décrire.

Poids de la matière analysée	0.8572	1.0863	1.5572	1.6320	1.003	0 8911	En moyenne	Proportion des atomes	Calculé.	
Hg	81.91	81.88					81.89	4	Hg_4	81.61
Cr	5.59	5.77					5.68	1.07	Cr	5.35
N [2])			2.81	2.74			2.77	1.93	N_2	2.87
H					0.54	0.61	0.57	5.6	H_4	0.41
O (par diff.)							9.09	5.6	O_6	9.76
							100.00			100.—

2) Dosé à l'aide de l'iodure de potassium.

Cette dernière méthode de préparation est parfaitement analogue à celle du turbith de séléniate d'ammoniaque

1) Hirzel donne les chiffres que voici.

	Aeq	Calculé		Calculé	Trouvé		
Hg	3	61.14	= (HgO	= 66.03	87.77	88.60	
HgO	1	22.01		22.01			
N	1	2.85	= (NH_3	= 3.46			
CrO_3	1	10.33		10.33	10.60		
H_2O	2	3.67					10.84
		100.00		101.83			

$(NHg_2OH_2)_2SeO_4$ [1]).

On l'obtient en dissolvant du séléniate de mercure basique, récemment préparé, dans l'ammoniaque concentrée, et en ajoutant ensuite de l'eau.

La solution saturée à chaud des chromates de mercure dans le chromate d'ammonium fortement ammoniacal dépose par le refroidissement des croûtes cristallines jaune-brunâtre, qui semblent être une combinaison de chromate d'oxydimercuri-ammonium avec le chromate neutre d'ammonium. Elles ne peuvent être séparées de la liqueur mère, parce qu'elles se troublent immédiatement avec l'eau et se transforment dans le corps jaune (12).

Le tableau suivant donne un aperçu général sur les com-

Le corps, que M. HIRZEL obtint en traitant le résidu orange avec l'ammoniaque, s'accorde avec le corps jaune-clair que j'ai décrit, d'après la composition centésimale (quant au mercure et au chrome) et d'après la formule proposée. On peut démontrer qu'il pouvait véritablement obtenir un composé identique, quoiqu'il se servit d'un autre composé initial.

Cette partie de la poudre orange, qui se composait d'un dichromate d'oxydimercuri-ammonium, se décompose selon la formule (13). Les chromates basiques de mercure forment avec l'ammoniaque également un soi-disant turbith d'acide chromique, indifféremment pour toutes les combinaisons possibles (voyez page 189), p. e.

$$2\left[2\,(HgO)CrO_3\right] + 4\,NH_4OH = \left(N\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>OH_2\right)_2O\,.\,CrO_3 + \\ + (NH_4)_2\,OCrO_3 + 4\,H_2O$$

Dans cette transformation le chromate d'ammoniaque restant suffisait pour changer encore l'oxyde de mercure, qui pouvait être présent, dans un amidure. Car l'ammoniaque seule donne déjà avec l'oxyde de mercure la base de MILLON [1])

$$4\,HgO + 2\,NH_3 = (NHg_2OH_2)_2O + H_2O$$

Cette base, comme M. GERRESHEIM [2]) l'a demontré il n'y a pas longtemps, enlève avidement leurs acides à d'autres sels — dans notre cas le chromate d'ammonium.

1) CAMERON et DAVY. Chem. News **44**. 63.

---

1) Pour la vieille formule de M. HIRZEL la formule de décomposition serait:

$$\left[(Hg_3N\,.\,HgO\,.\,2\,HO)\,.\,4\,(HgO\,.\,CrO_3)\right] + 3\,NH_3 + H_2O = \\ = 2\,[Hg_3N\,.\,HgO\,.\,CrO_3\,.\,2\,HO] + 2\,[NH_3\,.\,HO\,.\,CrO_3].$$

2) l. c.

positions et les décompositions, en accord avec les résultats analytiques.

$$4HgO + 4[(NH_4)_2Cr_2O_7]$$

$$\left[(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 \,.\, 3\left((NH_4)^2\,Cr_2O_7\right)\right] + 2H_2O$$

$$+16(KOH)$$

$$(NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 8K_2CrO_4 + 6NH_3 + 11H_2O$$

$$+8KI$$

$$4HgI_2 + K_2CrO_4 + 2NH_3 + 6KOH$$

$$+14(NH_4OH)$$

$$(NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7(NH_4)^2CrO_3 + 7H_2O$$

Leide, juillet 1886.

Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

Sur les couches alluviales récentes dans l'IJ et le Zuiderzée

ET

sur la formation des terres pyritiques et acides dans les alluvions des Pays-Bas

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

Dans les pages suivantes je donne un court aperçu de trois mémoires, insérés dans les: „Verhandelingen" de l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam Tome XXV (1886) sous le titre: Contributions à la connaissance des terrains d'alluvion dans les Pays-Bas.

Dans le premier mémoire je donne les résultats des nombreuses explorations locales, que j'ai faites dans les nouveaux polders de l'IJ immédiatement après les desséchements de 1873—1878. J'y esquisse l'histoire géologique de l'IJ — après l'invasion des eaux et la formation du Zuiderzée au treizième siècle de notre ère — pendant les derniers siècles, par des déductions tirées des restes des couches anciennes et de la nouvelle couche d'argile, qui s'y est déposée depuis.

Dans un second mémoire je traite la composition de ces récents dépots d'argile éminemment fertiles dans le Zuiderzée et dans l'IJ, d'après des analyses détaillées, à savoir: 1°. leur teneur en chlorures, sulfates, carbonate de chaux et de magnésie, acide phosphorique; 2°. la composition des

silicates, tant que celle ci peut être déduite des extractions successives (avec l'eau, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique) et encore de la lévigation (d'après la méthode de M. SCHLOESING).

L'argile de l'IJ a en général une composition uniforme (I ci dessous); celle du Zuiderzée, dans sa partie méridionale (au sus de la ligne d'Edam à Kampen) en diffère peu; mais dans le reste du Zuiderzée on trouve une grande variété de couches d'argile plus sablonneuse jusqu'à du sable de mer pur.

Voici les résultats de deux analyses (prises entre plusieurs autres)

(séchée à 120° en chiffres ronds)

(Tabl. I)	I. Argile grasse de l'IJ		II. Argile légère du Zuiderzée	
a. Argile, restant suspendue dans l'eau pure pendant 24 heures	46	81.0	20	81.0
b. Argile et sable très fin se déposant de l'eau	27		14^5	
c. Sable = résidu de la lévigation	8		46^5	
d. Sels solubles (carbonates, chlorures, sulfates, acide phosphorique, soufre des sulfures)	12		14^5	
e. Parties organiques (avec eau retenue à 130°) [1])	7	dont 3 % de carbone et 0.3 d'azote	4^7	
	100		100	

Les sels solubles offrent la composition suivante, quand on combine le chlore avec du sodium, l'acide sulfurique avec de la chaux, et le reste de la chaux avec l'acide carbonique [2])

---

1) Il résulte d'une recherche spéciale que cette eau ne peut monter qu'à 2 % en maximum.

2) Ces chiffres sont déduits des extraits par l'eau et l'acide acétique dilué à froid. Il est impossible de décider comment les bases CaO, MgO, K_2O,

NaCl	0.64	0.58
$CaSO_4$	0.92	0.68
$CaCO_3$	8.85	12.04

La potasse et la magnésie sont en quantité minime dans l'extrait aqueux

K_2O	0.11	0.06
MgO	0.06	0.16^5

L'acide phosphorique fut dosé séparément

P_2O_5	0.17	0.11

La somme des silicates + quarz est accidentellement la même dans les deux argiles. L'acide silicique au contraire diffère considérablement

SiO_2	55.5	64.6

Les 81 centièmes de silicates + quarz furent séparés en trois parties et dosés séparément.

(TABLE II).

	f. Le silicate soluble dans l'acide chlorhydrique fumant à chaud (avec un reste de bases combiné aux matières humiques insolubles dans l'eau et l'acide acétique dilué).		*g.* Le silicate soluble dans l'acide sulfurique conc. à chaud.		*h.* Les silicates + quarz, solubles dans l'acide fluorhydrique.		Somme.		
	I.	II.	I.	II.	I.	II.		I.	II.
Fe_2O_3 1)	6.5	3.8^6	0.3	0.2^4	0.1	0.1^5	f	20.0^5	10.5^3
Al_2O_3	9.3^5	3.0^5	4.9	2.7	3.2^5	4.0	g	6.3^6	3.5^3
K_2O	1.4	0.7^6	0.8	0.3^5	0.9	1.0^9	h	4.9^3	6.1^5
Na_2O	0.3	0.0^6	0.1	0.0^6	0.5	0.7^9	Acide silicique		
MgO	1.9	1.5^1	0.2	0.1^2	0.1	0.0^7	de f, g et h	68.6^6	79.8
CaO	0.6	1.2^9	0.0^6	0.0^6	0.0^8	0.0^5		100	100
	20.0^5	10.5^3	6.3^6	3.5^3	4.9^3	6.1^5			
SiO_2 plusque	10.		?	?	?	?			

Na_2O et les acides (CO_2, SO_3, ClH, P_2O_5 et un peu d'acide humique) sont combinés entre eux; 1°. parce que le partage est une fonction de la quantité d'eau dont la terre est arrosée et de la température 2°. parce que l'acide acétique attaque déjà un peu le silicate.

1) Le fer a été dosé comme Fe_2O_3. Une partie se trouve à l'état de FeO.

f. La partie *f* soluble dans l'acide chlorhydrique est principalement un silicate colloïdal amorphe, d'alumine et d'oxyde de fer très composé, où entrent les quatre bases alcalines. Cela fut plus clairement démontré par les analyses, faites des extraits successifs par l'acide chlorhydrique à concentration croissante. L'acide chlorhydrique dilué peut enlever la petite quantité de bases des humates insolubles et l'oxyde ferrique et ferroso-ferrique libre.

(TABLE III).

(Après traitement à l'eau et l'acide acétique dilué).

Argile de l'IJ. I.

	Acid. chlorhydr. dilué (1 : 5)	Acide dilué (1 : 1)	Acide fumant	Acide fumant Digestion prolongée	En somme.
Al_2O_3	1.5	4.8	1.9	1.2	9.4 %
K_2O	0.6^2	0.6^2	0.1^7	Traces	1.4 "
	Argile de l'IJ (plus grasse = I) I^a				
Al_2O_3	1.6	6.7	0.9	1.1	10.3 "
Fe_2O_3	4.0	3.6	0.2^5	Traces	7.8^5 "
K_2O	0.7	0.7^6	0.2	"	1.6^6 "
Na_2O	0.13		Traces	"	0.1^3 "
CaO	0.3^6	0.1^5	0.1^1	"	0.6^2 "
MgO	0.6^5	0.8^1	0.2^1	"	1.6^7 "

Donc l'acide chlorhydrique décompose un silicate des sesquioxydes Al_2O_3, Fe_2O_3 et des monoxydes. MgO, K_2O, CaO, Na_2O. Les deux premières bases alcalines MgO et K_2O y prennent plus de place que la chaux et surtout que la soude.

Ce silicate est retrouvé pour la plupart dans la partie A de la lévigation, c'est à dire dans l'argile qui reste suspendue dans l'eau pure, comme il résulte des analyses suivantes des parties *a* et *b* obtenues par la lévigation, après l'élimination des carbonates, chlorures, sulfates et matières organiques :

Tout l'oxyde de fer n'est pas contenu dans le silicate; une partie est libre, disséminée entre les particules de la terre ou deposée sur les restes organiques; cet oxyde de fer constitue un des élements qui cimentent les particules de terre entre-elles.

(TABLE IV).

Dissous par l'acide chlorhydr. (1 : 1).

	Al_2O_3		Fe_2O_3		K_2O	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*a.*	*b.*
I. Argile grasse de l'IJ	6.8	0.9	5.8	0.8	1.27	0.17
III. „ „ du Zuiderzée	6.2	0.9	5.9	0.8	—	—
IV. „ plus legère que I	5.0	0.6	4.3	0.8	0.7	0.14

Donc: les substances du Tableau IV (à part une certaine quantité d'oxyde de fer libre) constituent le silicate colloïdal qui a la plus grande valeur pour le sol, tant par ses propriétés physiques que par sa composition et ses propriétés chimiques. Ce silicate représente en premier lieu le capital durable d'éléments nutritifs pour la végétation qui, d'une part, peut les céder aux agents dissolvants (CO_2, acides humiques), et qui, d'autre part, peut emmagasiner les sels ou leurs bases apportés par les eaux, l'air, ou l'engrais [1]).

g. Après l'acide chlorhydrique l'acide sulfurique décompose un silicate aluminique de potasse, contenant peu de fer, de chaux, de magnésie et de soude. Dans cette partie de l'argile, qu'on pourrait désigner comme kaolinique, se trouve pour la plupart la partie de la lévigation *b.* Elle contient ces paillettes miroitantes cristallines que M. Schloesing a décrites le premier, et qu'il a observées dans certains kaolins et certaines argiles. Elles présentent un tourbillonnement de veines avec des reflets de la lumière pendant la lévigation. Après être dessèchées elles n'ont pas la cohésion des substances colloïdales, mais celle des substances poudreuses.

h. Ce résidu contient les fragments de divers minéraux encore peu altérés et le sable quartzeux. L'analyse démontre

1) Voir mes mémoires: Sur l'absorption de la terre arable. Landwirthsch. Versuchsstationen XXI p. 135—191 et XXIII p. 265—303.

que les premiers sont des silicates aluminiques de potasse et de soude, avec des traces de fer, de magnésie et de chaux. Les argiles plus sablonneuses en contiennent plus que les argiles grasses, comme on pouvait s'y attendre.

(TABLE V).

Proportion des quantités moléculaires.	Argile de l'IJ très grasse Iᵃ.	Argile de l'IJ grasse I.	Argile du Zuiderzée légère II.
Al_2O_3 : Monoxydes	1 : 0.8	1 : 0.7⁵	1 : 0.7
K_2O : Na_2O	1 : 0.4	1 : 0.9	1 : 1.1

Le sable quartzeux est d'un grain très fin dans Iᵃ et I; le grain est en général plus gros à mesure que l'argile est plus sablonneuse.

Dans le Zuiderzée on rencontre des couches d'argile qui différent considérablement en teneur de sable, comme il résulte du tableau de lévigation en regard.

(TABLE VI).

	Après élimination des sels solubles et de la matière organique.		
	a.	*b.*	*c.*
Huit argiles grasses	63—40	43—33	1—26
Cinq „ moins grasses	37—29	40—26	29—42
Cinq „ légères	25—20	28—18	48—57
Six sables argileux	17—5	17—6	67—89

Or, selon que les chiffres compris sous *a* sont plus élevés, ou ceux compris sous *c* sont plus bas, la teneur en oxyde d'alumine et de potasse, soluble dans l'acide chlorhydrique, est plus ou moins considérable. On peut déjà juger approximativement de la fertilité future de ces argiles en dosant ces deux éléments.

L'acide phosphorique fut dosé dans 14 échantillons. Il

variait pour les argiles grasses entre 0.15 et 0.17 % (de la terre totale), en moyenne 0.16 — et descend jusqu'à 0.1 % dans les sables argileux.

Le carbonate de chaux, avec une fraction de carbonate de magnésie, varie entre 8 et 20 % (terre totale) dans les diverses couches. Si l'argile est mêlée à beaucoup de restes organiques (argile tourbeuse) la teneur en carbonate de chaux est proportionnellement moindre et peut entièrement manquer (voir ci dessous).

Le carbonate de chaux est un élément fertile parce qu'il entretient le mouvement chimique, et qu'il diminue en outre la tenacité de l'argile; il entretient l'état de coagulation de l'argile, et prévient qu'elle ne soit mise en pâte, par la production continue de l'hydrocarbonate de chaux.

La proportion de sels solubles (chlorures, sulfates, carbonates) est très considérable dans ces argiles, déposées dans l'eau saumâtre. Après que le terrain est desséché et mis en polder, défriché et cultivé ensuite, ces sels d'après mes recherches disparaissent de la couche supérieure jusqu'à un certain minimum. Les chlorures disparaissent les premiers et en peu d'années, jusqu'à 0.05 % ou au dessous — au cas où les machines à vapeur qui servent à l'évacuation continuelle des eaux, soient à même de maintenir le niveau de l'eau à environ un mètre au dessous du sol.

L'acide sulfurique, principalement sous forme de sulfates de chaux et de soude, est aussi entrainé. Après quelques années on n'en trouve que 0.2 % au plus.

Le carbonate de chaux disparaît graduellement de la couche supérieure, en général de 1 % en 40 années [1]).

La pyrite est oxydée dès le premier temps du dessèchement, et le sulfate de fer qui en provient est changé en sulfate de chaux (voir ci dessous).

---

1) Voir mon mémoire: Bodenstudien in den Niederlanden Landwirthsch. Versuchsstationen 1866. Band VIII p. 68.

Un troisième mémoire contient des recherches sur la formation et la composition chimique des couches argileuses et tourbeuses dites acides, absolument stériles, qui se rencontrent ça et là parmi les alluvions modernes et anciens des Pays-Bas. L'acidité est produite par une teneur en sulfates de fer et d'alumine solubles qui proviennent de l'oxydation de la pyrite et du soufre. Ces sels rendent toute végétation impossible. Par des recherches minutieuses dans les lacs desséchés de l'IJ, de Harlem, de Naarden (province de Hollande) de Makkum (province de Frise) etc. etc. j'ai tâché de préciser les circonstances nécessaires à cette formation.

En général partout où l'argile est mélangée à des restes végétaux, immergée sous l'eau salée (qui contient des sulfates) et privée de l'accès de l'air, la pyrite ne tarde pas à se produire.

Aussi l'argile nouvelle de l'IJ en contient une quantité notable (0.8—1.5 pct.). Elle ne fait jamais défaut dans les tourbières, surtout dans le fond de la couche, où se trouve un mélange de la matière tourbeuse avec l'argile du sous-sol. En général partout où l'argile est déposée sur une couche de tourbe la pyrite se forme dans la couche de transition, et le carbonate de chaux de l'argile disparaît; de sorte que, si cette couche est mise à découvert et exposée à l'air, il se produit du sulfate de fer; toujours si la quantité de carbonate de chaux est devenue trop minime ou a disparu entièrement.

J'ai cherché les localités, où ce procès a acquis une telle dimension, qu'il y a eu une vraie accumulation de pyrite, et où le sol, après le desséchement et le défrichement, s'est montré parfaitement empoisonné pour la végétation. J'ai constaté que cette accumulation n'a eu lieu que 1°. sur les anciens îlots dans les lacs d'eau saumâtre et sur leurs bords, où une végétation de roseaux et d'autres plantes marécageuses a existé pendant un long espace de temps; 2°. où le sol, dans lequel ces plantes s'enracinent et forment des dépôts tourbiers, reçoit des eaux souterraines qui sont riches en sels marins.

La série des actions chimiques commence par la formation du sulfure de fer (FeS) provenant de la réduction des sulfates et de l'oxyde ferrique, accompagnée d'une lente disparition du carbonate de chaux (causée par une production abondante d'acide carbonique). Elle a lieu déjà à une petite profondeur du sol.

Le changement du sulfure de fer en pyrite (FeS_2) dans les restes végétaux, et surtout dans les diatomées, doit être expliqué comme M. Bunsen l'a déjà fait en 1847 (Ann. der Chemie und Pharmacie Tome LXI page 265). En outre il se produit du soufre. Après avoir enlevé par l'eau et par l'acide chlorhydrique les sulfates alcalins (de K, Na, Ca, Mg) et les sulfates de fer et d'alumine (qui se trouvent dans un tel sol) et après avoir oxydé la pyrite et les matières organiques par l'eau régale (ou par le salpètre et la soude), on obtient une plus grande quantité d'acide sulfurique que celle qui équivaut au fer dissous, d'après la formule FeS_2.

On n'a pu constater dans quel état ce soufre existe dans le sol. Le sulfure de carbone dissout une petite quantité de substance organique, qui contient une partie de ce soufre, mais dans le résidu aucune trace de cristallisation de soufre libre n'est apercevable.

Sous le microscope on ne put découvrir dans la terre ni cristaux ni globules de soufre, ainsi que les ont observés dans le protoplasme d'algues M.M. Etard et Olivier, Planchud et autres. Faut-on supposer que le soufre se trouve dans une combinaison organique?

L'accumulation de soufre, dans les trois états, comme sulfates, pyrite, et soufre, est très considérable.

Par exemple, dans trois échantillons:

a. une argile tourbeuse, provenant du sous-sol d'un tel terrain acide, qui avait été déjà desséché depuis quelque temps;

b. une tourbe argileuse située sous *a*;

c. une argile sablonneuse acide encore couverte d'une couche épaisse de roseaux pourris, sous la superficie des eaux;

on trouve en centièmes et en équivalents:

Profondeur sous le sol	Centièmes a. 0.75 m.	b. 1.0 m.	c. —	Equivalents de soufre a.	b.	c.
SO_3 combiné aux bases CaO, MgO, Na_2O, K_2O	1.6	2.36	0.3	4.0	5.9	0.8
SO_3 combiné à Fe_2O_3 et Al_2O_3	2.36	0.84	0.2	5.9	2.1	0.5
Pyrite	4.94	2.01	1.7	16.6	6.7	5.7
Soufre	0.66	1.58	0.8	4.1	9.9	5.0

Sans aucun doute, on pourra trouver des exemples d'une richesse encore plus grande en pyrite et en soufre que n'en ont fourni *a* et *b*. Comme on peut accepter que tout l'acide sulfurique combiné à Fe_2O_3 et Al_2O_3, et une grande partie (si non tout) de l'acide sulfurique combiné aux bases alcalines et alcalino-terreuses, provient de la pyrite, qui a été déjà oxydée, il s'ensuit: que la quantité de sulfates, que la terre a absorbée peu à peu de l'eau saumâtre, est très grande. Quand on la calcule en sulfate de chaux, elle revient pour l'échantillon *a* au delà d'un cinquième du poids total de la terre. Cela eût été impossible, si le soufre n'en eut été fixé comme sulfure de fer insoluble. L'accumulation de soufre a été rendue possible par un fournissement continuel de sulfates, suivi d'une formation continuelle de sulfure insoluble.

Après avoir prouvé que l'argile acide (*a*) a eu originairement la même composition que l'argile fraîche et saine déposée dans l'IJ, je dresse une statistique sur les changements que la première a éprouvés, et sur le mouvement des bases et des acides solubles qui a eu lieu pendant la formation de la pyrite. Je tâche de démontrer que les bases auxquelles l'acide sulfurique, changé en soufre de pyrite et en soufre, a été combiné, n'ont pas été retenues dans le sol, — du moins pour la plus grande partie. Elles ont été enlevées par l'eau comme carbonates ou bicarbonates solubles.

Au contraire le fer a été accumulé. Tandis que sa quantité (calculée comme oxyde dans l'argile neuve — abstraction faite des matières organiques et des chlorures et sulfates)

monte à environ 7 %, l'argile en question en contient jusqu'à 14 %. Je n'ai pas réussi à trouver la source d'où ce surplus de fer tire son origine. Il ne peut être fourni par la couche de $\pm$ 1/2 mètre d'épaisseur, qui couvre la couche pyritique explorée, vu que celle-ci a une teneur en fer normale. L'hypothèse reste donc libre, que l'eau saumâtre aussi a apporté ce surplus, quoique elle ne contienne que des traces minimes de fer — conformément à ce que M. Dieulafait a trouvé pour l'acide borique, le manganèse, le cuivre etc.

L'acide phosphorique n'a nullement changé quant à sa quantité.

Quand l'argile pyritique est mise à sec, défrichée ensuite, et exposée à l'action de l'air (comme cela a été le cas dans l'IJ), une action contraire a lieu; le fer et le soufre accumulés, sont dispersés de nouveau. La pyrite est oxydée; de là naissent le sulfate de fer et l'acide sulfurique:

$$2\,FeS_2 + 15\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_3.$$

Cet acide sulfurique attaque en premier lieu les oxydes ferrique et ferreux qui sont encore disponibles (le carbonate de chaux et de magnésie ayant disparu depuis longtemps); en second lieu l'alumine et les bases alcalines (CaO, MgO, Na_2O, K_2O) qui se trouvent en combinaison dans le silicate zéolithique (la partie amorphe, et soluble dans l'acide chlorhydrique) et dans les humates. Presque tout le fer peut entrer en combinaison avec l'acide sulfurique. L'oxyde de fer protège donc jusqu'à une certaine limite les autres bases du silicate et de l'humate contre l'action de l'acide sulfurique; cela prouve qu'il est lié dans le silicate le plus faiblement de tous.

Quoique la terre contienne encore assez de bases alcalino-terreuses et alcalines dans son silicate zéolithique et son humate, pour saturer tout l'acide sulfurique, pourtant la majeure partie de cet acide est combinée avec le fer, ce qui ressort clairement de la table suivante:

	Couche d'argile pyritique peu oxydée 3 échantillons.	Couche d'argile pyritique oxydée après le dessé-chement de l'IJ et après l'exposition à l'air pendant quelques années.
Echantillon pris à la profondeur de	0.5, 0.75 et 1.0 m.	
	Equivalents [1]) de soufre ou d'acide sulfurique	
Pyrite	0.9 jusqu'à 16.6	Traces
Soufre	0.0 „ 9.9	0.8 jusqu'à 1.6
Acide sulfur. { combiné aux quatre bases	0.5 „ 4.0	0.9 „ 2.2
Acide sulfur. combiné au fer et à un peu d'alumine	2.7 „ 6.7	6.1 „ 11.4
Bases (CaO, MgO, K_2O, Na_2O) dans le silicate soluble et dans l'humate	Equivalents des bases 10 13	10 12

Le sulfate de fer normal ($Fe_2O_3 . 3 SO_3$) qui doit naître d'abord, et dont on trouve toujours une certaine quantité dans les argiles pyritiques plus ou moins oxydées, se change graduellement en sulfate basique insoluble.

Il se dépose comme une moisissure amorphe jaune-claire aux endroits où la pyrite s'était formée antérieurement. Cette moisissure est caractéristique pour la diagnose de l'argile acide. D'après diverses analyses sa composition se rapproche de $(Fe_2O_3)^3 (SO_3)^4$; elle ressemble donc le plus au carposidérite analysé par M. Pisani (C. R. LVIII p. 242 et LIX p. 911), aussi quant à ses propriétés et sa formation. Les cristaux de gypse et les autres sulfates solubles qui accompagnent ces moisissures de sulfate de fer basique ont une origine secondaire. Elles ont été formées d'abord par l'acide sulfurique libre provenant du pyrite; ensuite par l'acide sulfurique provenant du changement de $Fe_2O_3 . 3 (SO_3)$, en $(Fe_2O_3)^3 (SO_3)^4$ et graduellement en $(Fe_2O_3)^2 SO_3$.

D'après mes analyses de l'argile fraîche et nouvelle, celles

1) Obtenus en divisant les parties centésimales par l'équivalent respectif.

de l'argile pyritique, et celles de la dernière après oxydation (les calculs étant faits, après soustraction de la matière organique et des chlorures et sulfates), le silicate subit peu d'altération pendant toutes ces métamorphoses. Pour le silicate zéolithique soluble, c'est en premier lieu l'oxyde de fer (ferrique et ferreux) qui y prend part. Le silicate soluble dans l'acide sulfurique et le silicate insoluble ne changent pas, contrairement à l'assertion de M. VIRCHOW dans sa recherche sur un terrain analogue près de l'Elbe (Landwirthschaftl. Versuchsstat. 1883 page 83—128).

Après oxydation complète, l'action continue de l'eau de pluie sur le sulfate de fer le change en sulfate de fer très basique et tout à fait insoluble. Puis, dans le cas où la quantité n'en est pas excessive, quelques plantes peuvent déjà végéter sur ce sol. Un sol, qui portait déjà de grandes touffes d'Holcus lanatus, contenait encore 1.5 % de SO_3 combiné à l'oxyde de fer; mais l'eau n'en retira que 0.16 de sulfates solubles, dans lesquels il n'y avait plus de traces de sulfate de fer.

Finalement je discute amplement sur les extraits aqueux de l'argile pyritique et acide; comment leur composition est variable selon les quantités d'eau de digestion et selon la durée du traitement. Ces varations de la teneur de l'extrait aqueux en acide libre, en sulfate de fer, et en sulfate d'alumine etc., sont expliquées par les réactions inverses des sels dissous, qui se trouvaient épars dans les différentes parties de terre, sur la terre entière.

Des détails sur les méthodes d'analyse et le degré d'exactitude obtenue, des tableaux de toutes les analyses, et des cartes géognostiques de l'IJ, du lac de Naarden etc., se trouvent à la fin du mémoire.

Leide, Sept. 1886. *Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.*

EXTRAITS.

Sur la présence de l'oxygène dans l'argent,

PAR J. D. VAN DER PLAATS [1]).

L'auteur donne d'abord un aperçu historique de la question et une critique des conclusions que DUMAS avait tirées de ses expériences; ensuite il communique ses propres expériences sur ce sujet.

L'argent pur fut préparé par réduction avec le sulfite d'ammonium en suivant les indications de M. STAS [2]). Dans un creuset non verni, chauffé préalablement au rouge, le métal fut chauffé jusqu'à l'ébullition en appliquant à la partie supérieure un chalumeau à oxygène.

En fusion il ne présentait pas de taches, sa vapeur n'était ni verte, ni jaune. Le métal à peu près bouillant fut versé tout d'un coup dans un haut vase cylindrique rempli d'eau distillée, au fond duquel était placé un creuset d'argent.

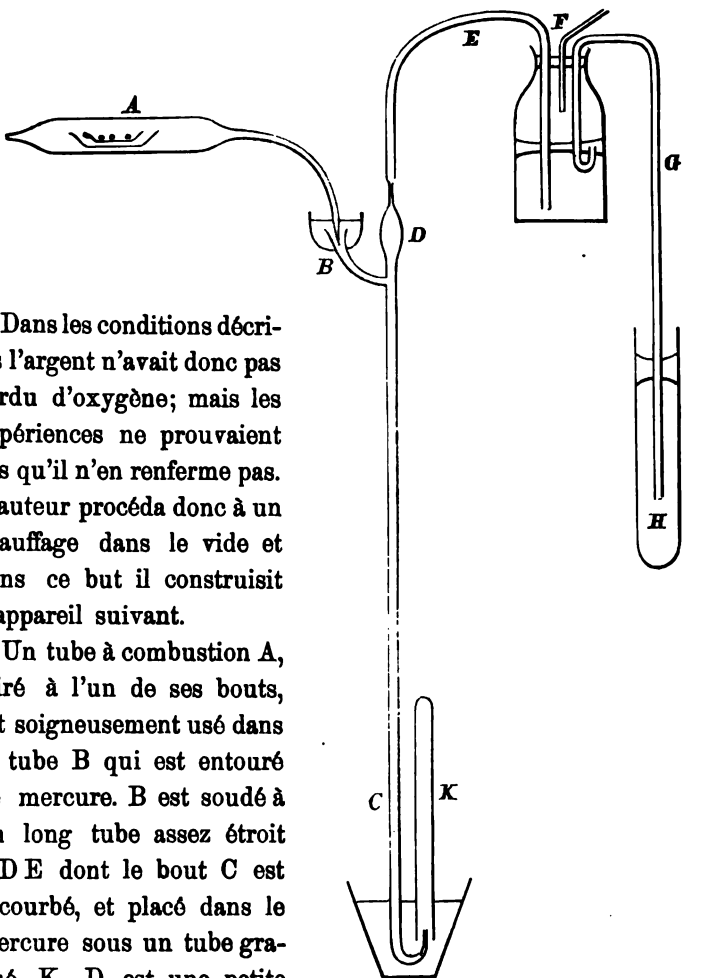
Environ dix grammes de cet argent granulé furent chauffés fortement dans un creuset d'argent, puis transportés dans une nacelle de porcelaine vernie et chauffés de nouveau successivement dans un courant d'air, d'hydrogène et d'oxyde de carbone, jusqu'à la température où le verre de Bohême se ramollit. Les gaz étaient soigneusement purifiés; la nacelle se trouvait sur une feuille de platine dans un tube à combustion et avait été préalablement chauffée au rouge. Le chauffage durait chaque fois trois heures. Le pesage se fit après un refroidissement de vingt heures.

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen 1886 N°. 2.

2) Nouvelles recherches 1865 p. 32.

Poids primitif de l'argent 10.2067
„ après chauffage dans un courant d'air . 10.2068
„ „ „ „ „ „ d'hydrogène 10.20665
Poids après chauffage dans un courant d'oxyde de carbone 10.20675

Ces pesées sont certainement exactes à 0.1 de milligramme près.



Dans les conditions décrites l'argent n'avait donc pas perdu d'oxygène; mais les expériences ne prouvaient pas qu'il n'en renferme pas. L'auteur procéda donc à un chauffage dans le vide et dans ce but il construisit l'appareil suivant.

Un tube à combustion A, étiré à l'un de ses bouts, est soigneusement usé dans le tube B qui est entouré de mercure. B est soudé à un long tube assez étroit C D E dont le bout C est recourbé, et placé dans le mercure sous un tube gradué K. D est une petite

boule au dessus de laquelle le tube est étiré et rétréci. Le bout E passe par le bouchon d'un flacon, ainsi que le tube F communiquant avec une machine pneumatique, et le siphon G servant à faire entrer du mercure de H dans le flacon.

La nacelle de porcelaine avec l'argent, placée dans une nacelle de platine fut poussée en A qui après avoir été séché fut fermé à la lampe.

On versa de l'acide sulfurique pur dans le flacon, et on raréfia l'air au moyen d'une machine pneumatique jusqu'à une pression de 5 m.m. En haussant H on fit entrer le mercure et en laissant passer un peu d'air par F, le mercure descendait en gouttelettes par E D C. Ce qui se rassemblait en bas fut de nouveau versé en H. La pompe à mercure fonctionnant on chauffa d'abord à 300° et lorsque le dégagement d'air eut cessé, on chauffa lentement jusqu'à environ 600°. Une petite quantité de gaz se dégageait et fut recueillie dans le tube gradué. Après deux heures le dégagement cessait et même en augmentant un peu plus la température pendant une heure on ne recueillit plus de gaz. Le volume réduit à 0° et 760 m.m. était de 2 c.c. Le phosphore en absorbait 0.5 c.c., le gaz obtenu ressemble donc plus à de l'air qu'à de l'oxygène.

Après avoir rempli d'air le tube A on l'ouvrit et on pesa la nacelle de porcelaine avec l'argent après un refroidissement de 18 heures. Son poids était de 10.20665 et le jour suivant 10.2066. La nacelle elle même n'avait rien perdu de son poids.

L'auteur en conclut: que son argent, purifié selon les indications de M. Stas, ne diminue pas sensiblement en poids lorsqu'on le chauffe à 600° dans le vide pendant trois heures.

A. P. N. F.

Sur la méthode la plus rationelle dans la répartition des poids.

PAR J. D. VAN DER PLAATS [1]).

Les poids servent en général:

A). à déterminer la masse d'une substance donnée,

B). à isoler une masse déterminée d'une matière quelconque.

Pour satisfaire aux besoins de la pratique ils doivent répondre aux conditions suivantes:

1°. que le nombre des poids soit aussi petit que possible;

2°. que les opérations désignées sous les lettres A et B absorbent aussi peu de temps que possible;

3°. que les divers poids puissent être placés sur le même plateau de la balance;

En outre il est désirable:

4°. que les différents poids soient facilement comparables entre eux;

5°. qu'il n'y ait pas deux poids de la même valeur dans le système des poids adoptés.

On sait, qu'en choisissant un système de poids représentés par les chiffres 1 . 3 . 9 . 27 . 81 etc., on satisfait rigoureusement à la première condition, mais qu'on manque à la troisième; l'arrangement des poids suivant la série 1.2 . 4 . 8 . 16 . 32 etc. satisfait à cette dernière condition, mais l'addition des valeurs pendant le pesage mène à des erreurs; la détermination d'une masse inconnue exige toujours le maniement de la plupart ou de la totalité des poids et absorbe un temps considérable.

On ne saurait à la vérité recommander qu'une répartition telle, que les poids correspondant à chaque décimale puissent être déterminés séparément par le pesage sur un même plateau de la balance.

---

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen, n°. 3, 1886.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Si l'on prend en considération, que cette répartition serait la même pour toutes les décimales, on arrive à la conclusion qu'on n'aura besoin que de quatre poids dans chaque série (les dixaines de grammes, les grammes, les décigrammes etc.).

Si l'on désigne ces quatre poids par a, b, c et d il faudra qu'ils satisfassent aux conditions suivantes:

$$a = 1$$
$$b = 1 \text{ ou } 2$$
$$a + b = \text{ou} > c - 1$$
$$a + b + c + d = \text{ou} > 9$$

C'est en effet le cas des dix-sept combinaisons, que nous reproduisons ici:

1.1.2.5	1.2.2.4	1.2.3.3	1.2.4.4
1.1.3.4	1.2.2.5	1.2.3.4	1.2.4.5
1.1.3.5	1.2.2.6	1.2.3.5	1.2.4.6
1.1.3.6		1.2.3.6	1.2.4.7
		1.2.3.7	1.2.4.8

En supposant qu'on suive la méthode de pesage usitée, c'est à dire qu'on commence par employer le poids le plus fort, l'auteur discute amplement, lequel des divers systèmes mérite la préférence et arrive aux conclusions suivantes:

Quand il s'agit de l'opération A on arrive au but proposé par le chemin le plus court, en adoptant le système 1.1.2.5 ou 1.2.2.4; ceux-ci sont préférables aux combinaisons 1.2.3.5 et 1.2.4.6. Le système 1.2.3.6 (qui probablement satisferait très bien dans le système de poids anglais) offre beaucoup de désavantages dans le système décimal.

Quant, au contraire, il s'agit de l'opération B les combinaisons 1.2.3.6 et 1.2.4.7 méritent la préférence; suivent en second lieu les systèmes 1.2.3.5 et 1.2.4.6 et encore 3 autres; quant aux combinaisons 1.1.2.5 et 1.2.2.4. ce sont justement celles qu'on devra éviter.

Somme tout, en prenant en considération toutes les conditions où se trouve placé le chimiste, l'auteur indique omme système le plus recommandable celui qui correspond aux chiffres 1.2.3.5.

A. C. O.

Contribution à la connaissance de l'hémialbumose.

PAR H. J. HAMBURGER [1]).

D'après MM. KÜHNE et CHITTENDEN l'hémialbumose (ou propeptone), faisant partie de la peptone de M. ADAMKIEWICZ (connue dans le commerce sous le nom de „peptonum siccum" de Witte), formerait un mélange de quatre combinaisons chimiques (la prot-, deutero-, hétero- et dysalbumose); d'après M. STRAUB et M. HERTH au contraire l'hémialbumose serait un seul corps. M. HAMBURGER fit une étude de l'hémialbumose, préparée suivant la méthode de M. DANILEWSKY, voulant connaitre surtout la manière dont se comporte ce corps envers la solution de quelques sels, en vue du chemin suivi par MM. KÜHNE et CHITTENDEN pour en isoler leurs produits. L'auteur commence par donner ses résultats quant à la solubilité de l'hémialbumose dans une solution de sulfate d'ammoniaque, suivent les dosages avec une solution de sel marin sans, et avec de l'acide acétique. La conclusion à tirer de ces recherches, serait d'après l'auteur, que l'hémialbumose se comporte envers ces sels comme un corps chimique, comme le fait par exemple la myosine (envers le

---

1) Onderzoekingen gedaan in het Physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool 3e Reeks, X, p. 64.

sel marin). L'hémialbumose suivrait les lois ordinaires de solubilité, qui est une fonction du volume d'eau, de la température et de la concentration du sel (et de l'acide). Aussi existe-il une certaine relation (pour une même quantité d'hémialbumose) entre le volume et la concentration du sel à température constante, bien que cette relation ne semble pas être de nature simple.

L'auteur suit enfin pas à pas les propriétés des quatre albuminoses de MM. Kühne et Chittenden, obtenues de l'hémialbumose par des solutions de sel marin sans, et avec de l'acide acétique, et compare ces propriétés avec ses résultats concernant la solubilité de l'hémialbumose dans ces liquides, et croit pouvoir en conclure encore, que ces albuminoses n'existent pas. C'est ainsi que l'hémialbumose en solution aqueuse dans (du sulfate d'ammoniaque ou) du sel marin en est plus ou moins précipitée par de l'eau, et de même par du sel en excès, comme se comporte par exemple la myosine; en y ajoutant de l'acide acétique les circonstances sont encore plus compliquées. L'auteur insiste, sur ce que lorsqu'un corps se dissout en partie, on ne saurait en conclure, que ce qui se dissout est une autre combinaison que ce qui reste insoluble et d'après lui MM. Kühne et Chittenden n'auraient pas tenu compte d'une manière satisfaisante des lois ordinaires de solubilité.

Comme appendice l'auteur fait mention d'expériences, faites dans le même sens que celles qui ont été citées plus haut, avec du sérum de sang et du sulfate d'ammoniaque, qui en précipite les matières albuminoïdes, comme l'avaient déjà démontré M. Méhu et M. Heynsius.

E. M.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille romaine.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans le but de préparer les acides angélique et méthylcrotonique j'ai saponifié environ un kilogramme d'essence de camomille romaine provenant de la fabrique renommée de Schimmel et C°. à Leipsic. Voulant en même temps séparer les alcools formés, de l'anthémol de M.M. FITTIG et KÖBIG [1]), je les ai soumis à une distillation fractionnée et prolongée. Le résultat était en général analogue à celui qui a été obtenu par M. KÖBIG, seulement la quantité de la fraction bouillant vers 150° était relativement grande. J'en pus retirer environ 40 grammes de l'alcool hexylique étudié brièvement par M. KÖBIG. Par l'extrême bonté de M. VAN DORP, à qui j'offre encore ici mes remerciments, le mélange des alcools obtenus dans la saponification d'un autre kilogramme d'essence fut mis à ma disposition et je pus doubler la quantité d'alcool hexylique.

1) Ann. d. Chemie. **195**. p. 104.

J'ai commencé par examiner l'action sur la lumière polarisée de la fraction bouillant vers 150° et j'ai observé que ce liquide exerce le pouvoir rotatoire vers la droite. Dans une expérience avec un tube de 20 cm. de longueur il a fait éprouver au rayon jaune une déviation de 11°.5. J'ai dû continuer la distillation fractionnée de cette portion plusieurs fois (environ 30) en employant d'abord un appareil de Le Bel-Henninger et puis un matras dont le col était muni de plusieurs boules, avant que le pouvoir rotatoire fût devenu fixe [1]). La déviation à 17° dans un tube de 200 m.m. était de 13°.6 pour la lumière jaune, dans un appareil à pénombres de Laurent.

Donc la rot. spéc. $[\alpha]_D = + 8°.2$.

Le point d'ébullition de cette portion dont le poids s'élevait à 30 gr. environ était à 154° (therm. dans les vapeurs, press. barom. 758 m.m.).

Le poids spécifique à 15° est de 0.829 [2]).

L'analyse a donné les résultats suivants:

0.2204 gr.	donnèrent	—	H_2O	et	0.5711 gr.	CO_2
0.2018 —	—	0.2547	—	—	0.5222	—

Théorie pour $C_6H_{14}O$		Trouvé	
C	70.58	I. 70.67	II. 70.51
H	13.72	—	14.02

J'ai déterminé la densité de vapeur selon la méthode de M. V. Meyer en chauffant dans la vapeur d'aniline:

46 mgr. ont donné 11 c.c. d'air à 11°.
87.2 „ „ „ 20.6 „ „ à 12°.
Press. bar. 766 m.m. à 10°

Théorie pour $C_6H_{14}O$	Trouvé	
3.54	I. 3.4	II. 3.41

---

1) Les fractions ne différant que d'un demi degré au thermomètre donnent encore des différences sensibles dans le polarimètre.

2) M. Köbig a trouvé pour le point d'éb. 152—153° pour le p. s. à 15° 0.8295.

M. Köbig a déjà trouvé que l'alcool hexylique de l'essence de Camomille romaine donne par l'oxydation un acide caproïque dont il a seulement pu préparer le sel de calcium, la quantité étant trop faible pour un examen détaillé. Ce sel se présente sous forme d'écailles ne contenant pas d'eau de cristallisation, et ressemble au sel de calcium de l'acide méthylisopropylacétique de Markownikoff [1]). Comme ce dernier chimiste, qui a obtenu cet acide avec un cyanure dérivant du produit d'addition d'un amylène et de HCl, ne donne ni les constantes physiques de cet acide, ni l'analyse, il m'a paru nécessaire d'oxyder en plus grande quantité l'alcool hexylique dextrogyre, afin de pouvoir comparer l'acide caproïque formé avec les acides caproïques connus.

Dans ce but j'ai agité l'alcool par petites portions avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique dilué en ayant soin de refroidir par l'eau après chaque introduction, selon un précepte de M. Muenck [2]) pour l'oxydation de l'alcool isobutylique. J'ai aussi oxydé une certaine quantité selon une méthode que M.M. Lieben et Zeisel [3]) ont employé pour l'oxydation d'un alcool hexylique, en faisant bouillir l'alcool avec la quantité calculée du mélange oxydant. Il m'a paru que la première méthode donne un plus grand rendement. L'oxydation terminée le liquide est distillé en renouvelant l'eau évaporée. La liqueur obtenue forme deux couches qu'on sépare. La couche surnageante est lavée avec une solution de carbonate de potassium, les eaux de lavage sont versées dans la couche aqueuse qui est évaporée à siccité après saturation. On obtient l'acide de son sel de potassium en décomposant celui-ci à l'aide d'acide sulfurique et en le séchant avec du sulfate de sodium sec.

Après quelques distillations on obtient comme produit principal un liquide bouillant de 196°—198° (thermomètre plongé dans les vapeurs, press. bar. 770 m.m.).

---

1) Zeitschr. f. Chemie. N. F. 2. p. 502.

2) Ann. de Chemie, 180. p. 327.

3) Monatshefte f. Chemie. 4. p. 34.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0.238 gr. donnèrent 0.2187 gr. H_2O et 0.5386 gr. CO_2

Donc:	Trouvé		Théorie pour $C_6H_{12}O_2$
	61.72	C	62.07
	10.21	H	10.34.

La densité de vapeur déterminée selon la méthode de M. V. Meyer dans la vapeur du naphtol-α est calculée des données suivantes:

59 mgr. donnèrent 12.1 c.c. d'air à 19°, press. bar. 770 m.m. à 21°

Donc	Théorie pour $C_6H_{12}O_2$
4.09	4.03

Examiné au polarimètre dans un tube de 200 m.m. de longueur il fait dévier le plan de la lumière polarisée 16°.6 à droite (temp. 19°).

Donc la rot. spéc. $[\alpha]_D = + 8°.92$.

Cet acide caproïque est un liquide incolore doué d'une faible odeur désagréable qui rappelle celle de l'acide caproïque ordinaire. La densité déterminée à 15° était de 0.930.

J'ai préparé le sel de calcium qui cristallisé dans l'eau se présente sous la forme de belles aiguilles transparentes groupées en touffes.

Pressés entre papiers doubles ces cristaux contiennent 3 mol. d'eau.

0.606 gr. chauffés à 100° ont perdu 0.099 gr.

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3\,H_2O$
16.33	16.5

La perte d'eau commence déjà à l'air et est presque complète dans l'exsiccateur après un séjour de vingt heures.

Le sel de calcium se dépose par l'évaporation de sa solution à chaud sous la forme d'une masse amorphe.

Le sel d'argent se précipite en versant une solution d'azotate d'argent dans la solution du sel d'ammoniaque. Cristallisé dans l'eau, qui ne l'humecte que difficilement,

on obtient par refroidissement de la solution bouillante de petites aiguilles recourbées; par l'évaporation spontanée au contraire de très petits prismes adhérant les uns aux autres.

L'analyse du sel précipité, lavé à l'eau, a donné le résultat suivant:

0.220 gr. donnèrent 0.1066 gr. Ag.

Donc:	Trouvé		Théorie pour $C_6H_{11}O_2Ag$
	48.45	Ag	48.43

J'ai examiné encore les produits accessoires de l'oxydation de l'alcool, contenus dans la couche surnageante que l'on obtient après la distillation. Cette liqueur qui exhale une odeur rappelant celle de pommes pourries est séchée avec du carbonate de potassium et puis soumise à une distillation fractionnée. Au-dessous de 150° on n'obtient que quelques gouttes d'un liquide exhalant une forte odeur et donnant un dépôt miroitant d'argent avec une solution ammoniacale d'oxyde d'argent. — Puis la température monte rapidement à 210° tandis que le produit principal bout de 225°—230°. Après quelques distillations fractionnées on obtient un liquide incolore bouillant de 233°—234° (Therm. dans les vapeurs. press. bar. 768 m.m.). A chaque distillation une décomposition minimale semble avoir lieu, le résidu est coloré d'une teinte brunâtre. En élévant la température la décomposition augmente de plus en plus. La détermination de la densité de vapeur selon V. Meyer dans la vapeur du naphtol-α a donné des chiffres qui confirment cette supposition [5.3 trouvé au lieu de 6.92]. Selon la méthode de M. Hofmann j'ai trouvé 6.44.

L'analyse a donné des chiffres donnant la composition d'un caproate d'hexyle.

0.2316 gr. donnèrent 0.254 gr. H_2O et 0.6089 gr. CO_2

Donc:	Trouvé		Théorie pour $C_{12}H_{24}O_2$
	71.71	C	72
	12.17	H	12

La densité à 15° était de 0.867.

Ce caproate d'hexyle exerce un pouvoir rotatoire vers la droite. Dans un tube de 200 m.m. il fait éprouver au rayon jaune une déviation de 22°.3 (temp. 19° C.).

Donc la rot. spéc. $[\alpha]_D = + 12°.86$.

Enfin j'ai préparé l'amide de cet acide caproïque. D'abord je voulus l'obtenir en chauffant le caproate d'hexyle en tubes scellés avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Le rendement était mauvais même à 200°. En chauffant le caproate d'ammoniaque à 230° pendant 5 heures selon M. Hofmann [1]) le résultat était très favorable. Le contenu du tube est lavé avec un peu d'eau et puis cristallisé dans le même dissolvant. L'amide se dépose sous la forme de longues aiguilles. Le point de fusion est à 124°.

Le dosage d'azote a donné le résultat suivant:

0.2108 gr. donnèrent 22.8 c.c. d'Az à 20°. press. bar. 761.5 m.m. à 18°.

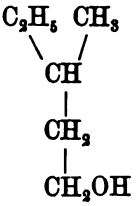
Trouvé	Théorie pour $C_6H_{13}AzO$
12.18	12.36

Ce capronamide se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. La benzine la dissout à chaud, par le refroidissement on obtient des plaques minces et transparentes.

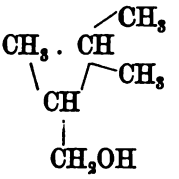
Structure chimique de l'alcool hexylique et de l'acide caproïque de l'essence de Camomille romaine.

En tenant compte du fait que cet alcool primaire et l'acide correspondant possèdent le pouvoir rotatoire et en admettant l'hypothèse de M.M. le Bel et van 't Hoff, il n'y a que trois alcools et acides des huit isomères que la théorie atomique indique, avec lesquels ils peuvent être identiques, c'est à dire:

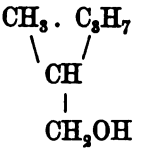
1) Berl. Ber. XV. p. 979.



alcool ββ méthyléthylpropylique,

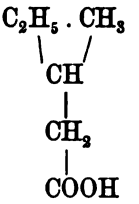


alc. méthylisopropyléthylique,

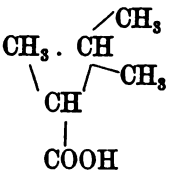


alc. méthylpropyléthylique.

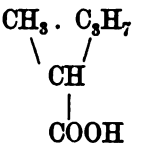
et



acide ββ méthyléthylpropionique,



acide méthylisopropylacétique,



acide méthylpropylacétique.

De ces alcools le dernier seulement a été étudié par M.M. Lieben et Zeisel [1]) qui l'ont obtenu par la réduction de la α méthyl β éthylacroléine. Le point d'ébullition est à 146°.8 (press. barom. 737 m.m.), la densité à 17°.6 est de 0.8257.

Le second a été obtenu en petite quantité par M. Silva [2]) au moyen du chlorure de di-isopropyle. C'est un liquide bouillant vers 150°.

Le point d'ébullition de l'alcool hexylique de l'essence de camomille romaine étant plus élevé que celui des alcools hexyliques de M.M. Lieben et Zeisel et de M. Silva, il est déjà vraisemblable qu'il aura une autre formule.

La comparaison des propriétés de l'acide caproïque obtenu avec celles des acides qu'on peut obtenir des alcools indiqués ci-dessus pourrait donner plus de certitude dans cette question.

---

1) Monatshefte f. Chemie, 4. p. 31.

2) Bull. Soc. Chim. XIX. (1873). p. 194.

L'acide méthylpropylacétique étudié par M. SAYTZEFF [1]), M.M. LIEBEN et ZEISEL (loc. cit.) M.M. LIEBERMANN et SCHEIBLER [2]), LIEBERMANN et KLEEMANN [3]) et par M.M. KELBE et WARTH [4]) bout de 193°—194° (corr.) (press. bar. 748 m.m.). La densité à 18° est de 0.9279.

Le sel d'argent se présente sous la forme d'aiguilles courtes.

Le sel de calcium est plus soluble dans l'eau à froid qu'à chaud. Il semble se présenter sous des formes différentes, contenant un nombre variable de molécules d'eau de cristallisation.

Le caproate d'hexyle dérivant de l'acide méthylpropylacétique et de son alcool correspondant a été obtenu par M.M. LIEBEN et ZEISEL [5]). C'est un liquide bouillant à 223°.5 (corr. press. bar. 744.5 m.m.).

L'amide qui a été préparée par M.M. KELBE et WARTH [6]) fond à 95°.

En comparant ces propriétés avec celles de l'acide caproïque et de ses combinaisons, dérivant de l'alcool hexylique de l'essence de camomille romaine, on voit qu'elles diffèrent assez pour déclarer la non-identité.

La comparaison avec l'acide méthylisopropylacétique, que j'ai préparé et dont je donne la description dans la communication suivante, fait voir qu'il n'y a pas non plus identité. Le point d'ébullition de cet acide est de 189°—191°, son amide fond à 129° et ses sels d'argent et de calcium ont d'autres propriétés.

Il ne reste donc que l'acide $\beta\beta$ éthylméthylpropionique avec lequel l'acide dextrogyre peut être identique. Cet acide jusqu'à présent n'est pas connu avec certitude à l'état pur.

---

1) Ann. der Chemie, **193**. p. 349.
2) Berl. Ber., XVI. p. 1823.
3) Ibid., XVII. p. 919.
4) Ibid., XV. p. 311.
5) Monatshefte. **4**. p. 36.
6) Berl. Ber. XV. p. 311.

WÜRTZ [1]) en traitant l'iodure d'amyle actif avec du cyanure de potassium a obtenu un cyanure qui lui fournit un acide bouillant à 198° et donnant au plan de la lumière polarisée une déviation de — 2°.43 dans un tube de 200 m.m. de longueur.

Comme l'iodure d'amyle employé était probablement un mélange contenant aussi des iodures inactifs on ne peut pas tirer des conclusions décisives de la concordance des points d'ébullition. Cependant il faut attribuer à l'alcool amylique actif la formule: $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>CH.CH_2OH$; l'acide caproïque actif contenu dans l'acide préparé par M. WÜRTZ aura donc la composition de l'acide $\beta\beta$ éthylméthylpropionique.

L'identité de l'acide caproïque dérivant de l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine avec les acides caproïques connus étant exclue, il ne reste pour cet acide [2]), toujours en admettant l'hypothèse de M.M. LE BEL et VAN 'T HOFF, que la formule:

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>CH.CH_2.COOH$ et pour l'alcool correspondant:

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>CH.CH_2.CH_2OH$. (alcool éthylméthylpropylique ou β méthylamylique normal).

Je me propose de préparer cet acide soit par la synthèse au moyen de l'éther malonique et de l'iodure secondaire de butyle, soit au moyen de l'iodure $\alpha\alpha$ méthyléthyléthylique.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Leide, Octobre 1886.

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. [3.] **51**. p. 358.

2) Si du moins le fait de son activité n'influence pas tellement ses prepriétés physiques et chimiques que la comparaison avec les acides sus-dits (qui ne possèdent pas le pouvoir rotatoire) soit permise.

Sur l'acide méthylisopropylacétique préparé avec l'éther méthylisopropylacétylacétique et avec l'acide méthylisopropylmalonique.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Pour l'examen comparatif de l'acide caproïque, obtenu par l'oxydation de l'alcool hexylique actif, retiré de l'essence de camomille romaine, j'avais besoin de l'acide méthylisopropylacétique que pour le moment on ne connaît pas encore avec certitude.

M. MARKOWNIKOFF [1]) il est vrai, a préparé un acide avec le cyanure correspondant au méthylisopropylcarbinol, mais il n'en a pas déterminé les constantes physiques. KÖBIG [2]) présuma que l'acide caproïque, provenant de l'oxydation de l'alcool hexylique de camomille, était identique à celui de M. MARKOWNIKOFF, mais mes recherches semblent contredire cette supposition.

I.

A. Pour la préparation du susdit acide je transformai d'abord l'éther acétylacétique en éther méthylacétylacétique

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. 2. 502.
2) Annal. d. Chem. 195. 103.

selon la méthode connue de M.M. CONRAD et LIMPACH [1]), c'est à dire avec l'alcoolate de sodium et l'iodure de méthyle. Après la distillation de l'alcool j'ajoutai de nouveau, à l'éther brut, de l'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool. Le mélange s'échauffa et par le refroidissement se prit en une bouillie épaisse. J'ajoutai alors l'iodure d'isopropyle mais je ne pus observer aucun dégagement de chaleur. Après une ébullition de quatre heures à un réfrigérant ascendant le liquide ne présentait plus qu'une très faible réaction alcaline. Ayant distillé l'alcool dans le vide j'ajoutai de l'eau et je séparai la couche surnageante, qui fut séchée par la potasse et fractionnée. Le liquide n'avait pas de point d'ébullition fixe, cependant je réussis après quelques distillations à en séparer une partie, bouillant d'une manière assez constante à 208°; le rendement était faible. A 17° le poids spéc. était de 0.976.

Dans une seconde expérience l'éther méthylacétylacétique, après distillation de l'alcool sous pression diminuée et séparation par l'eau, fut agité avec une solution de sulfite acide de sodium pour le débarrasser de l'éther acétylacétique; cette méthode est celle que déjà M. ELION [2]) a employée pour obtenir l'éther éthylacétylacétique à l'état pur.

Quoiqu'il ne se produisît qu'une légère élévation de la température le poids du produit brut diminua beaucoup; en réitérant l'extraction il fut réduit de 127 gr. jusqu'à 97 gr. De la solution du bisulfite, dix grammes environ purent être recouvrés au moyen de l'éther [3]).

---

1) Ann. d. Chem. **192**. 153.

2) Ce Recueil **3**. 245.

3) Une fois, la solution de bisulfite fournit quelques cristaux qui lavés à l'éther furent décomposés par une solution de potasse. En épuisant alors avec l'éther j'obtins une petite quantité d'un liquide présentant avec le chlorure ferrique la coloration bleue caractéristique pour l'éther méthylacétylacétique. Quelques fois il se formait une plus grande quantité de cristaux mais qui ne possédaient pas cette propriété. Toujours cependant je pus retirer l'éther méthylacétylacétique au moyen de la potasse, d'une solution de bisulfite agitée avec de l'éther méthylacétylacétique pur et épuisée

L'éther méthylacétylacétique désséché par la potasse fut distillé tant dans le vide, que sous la pression ordinaire. Dans les deux cas le poids spécifique était le même, à savoir 1.001 à 15°. Le point d'ébullition était de 184—185° sous une pression de 755 m.m. le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur. M. von Miller [1]) avait trouvé 182—183° à 715 m.m., M. Geuther [2]) 186°.8 (corr.).

Soixante quinze grammes de cet éther furent additionnés d'alcoolate de sodium dissous dans l'alcool. Aussitôt se forma un précipité blanc qui fut redissous en le chauffant avec un peu plus d'alcool; à cette solution on ajouta l'iodure d'isopropyle. Après un chauffage de sept heures à un réfrigérant de reflux, la masse présenta encore une reaction alcaline que je croyais d'abord pouvoir attribuer à du carbonate de sodium suspendu dans la liqueur et qu'on ne pouvait séparer par filtration. Cependant en distillant l'alcool je pus constater qu'une grande partie de l'iodure d'isopropyle n'était pas attaqué; c'est pourquoi j'ai continué la chauffe avec une nouvelle quantité d'iodure pendant toute une journée, mais la neutralité de la liqueur ne fut pas atteinte. Après ce temps je cessai de chauffer, je distillai l'alcool dans le vide et séparai, par addition d'eau l'éther, qui fut séché et fractionné.

Le principal résultat de cette opération fut aussi peu favorable que dans le cas précédent. Il semble donc que l'iodure d'isopropyle ne réagit pas facilement avec le dérivé sodé de l'éther méthylacétylacétique.

B. En second lieu j'ai suivi le chemin inverse en préparant d'abord l'éther isopropylacétylacétique. Dans cette préparation encore il reste de l'iodure d'isopropyle non attaqué.

---

ensuite par l'éther. De cette observation je crois pouvoir conclure avec beaucoup de vraisemblance que l'éther méthylacétylacétique se combine aussi avec le bisulfite quoique plus difficilement que l'éther acétylacétique. Cette propriété manque à ce qu'il semble aux homologues supérieurs.

1) Annal. d. Chem. **200**. p. 269.

2) Jahresb. 1865, p. 302.

Après avoir chassé l'alcool et distillé la couche séparée par l'eau, j'obtins un liquide bouillant de 200—205° [1]) dont la quantité s'élevait à environ 60 % de la théorie.

Cet éther isopropylacétylacétique fut traité avec l'alcoolate de sodium et l'iodure de méthyle. Une vive réaction se déclara en ajoutant l'iodure, et après une heure d'ébullition, le liquide fut à peu près neutre. En traitant le produit de la réaction de la manière décrite ci-dessus, j'obtins un liquide incolore donnant, par des distillations fractionnées et répétées, comme produit principal un liquide bouillant de 208—210° (therm. dans la vapeur). Le poids spécifique était de 0.971 à 17°.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

Trouvé	I.	II.	Calculé pour $C_{10}H_{18}O_3$
C	63.9	64.1	64.52
H	9.4	9.1	9.67

D'après ces résultats la substance semble ne pas être parfaitement pure. Toutefois des fractionnements répétés ne changaient pas les résultats [2]).

L'éther méthylisopropylacétylacétique obtenu fut saponifié en le chauffant pendant six heures avec une forte solution de potasse caustique; on observa alors une forte odeur de menthe. Le produit de la réaction fut épuisé par l'éther pour éliminer les traces de substance non saponifiée, ainsi que l'acétone formée en même temps. Ensuite les acides organiques furent mis en liberté par un excès d'acide sulfurique; on put observer alors une faible odeur d'acides gras. Par la distillation il passa d'abord un peu d'acide acétique, puis la température monta rapidement jusqu'à 170°, un peu plus lentement ensuite jusqu'à 186°

1) M. Wislicenus, Ann. **190**, p. 159 a trouvé 201 °.

2) La fraction bouillant de 205—206° fournit des chiffres encore plus bas pour le carbone

C 63.3 et 63.4
H 9.6 et 9.67

où elle resta quelque temps fixe. En répétant la distillation le produit principal passa entre 189° et 191°. Le poids spécifique était de 0.928 à 15°.

Une partie de cet acide fut neutralisée par l'ammoniaque et transformée en sel d'argent, qui fut recristallisé dans l'eau bouillante. Ce sel est difficilement mouillé par l'eau, de sorte qu'au commencement il flotte au dessus. Il forme des aiguilles incolores. Un dosage d'argent donna le résultat suivant: 0.0912 gr. donnèrent 0.0443 gr. d'Ag

Donc: trouvé 48.57, calculé 48.43 % Ag.

Une autre partie de l'acide fut transformée en sel de calcium. Ce sel est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on évapore la solution une pellicule amorphe se produit à la surface; en la laissant évaporer à la température ordinaire elle ne laisse qu'une masse amorphe dans laquelle cependant on peut voir ça et là des parties cristallisées. Le sel se cristallise de sa solution alcoolique en fines aiguilles.

Méthylisopropylacétamide. Quelques grammes de l'acide furent saturés de gaz ammoniaque dans un tube qui fut fermé à la lampe et chauffé à 230° pendant cinq heures selon la méthode de M. Hoffmann [1]). Le contenu du tube fut alors lavé avec un peu d'eau et le résidu moins soluble fut recristallisé dans l'eau chaude. De cette façon j'obtins de beaux cristaux incolores fondant à 129°.

Un dosage de l'azote donna le résultat suivant:

0.2116 gr. de matière fournirent 23 c.c. d'azote à 20° sous une pression de 763 m.m. à 18°; donc:

trouvé.		calculé.
12.45	Az	12.18

L'amide de l'acide méthylisopropylacétique est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être recris-

1) Ber. d. d. ch. Ges. 15. 979.

tallisée aussi par la benzine bouillante. Elle se sublime très facilement; une certaine quantité qui se trouvait sous une cloche en cristal placée devant une fenêtre éclairée par le soleil forma de très belles paillettes contre la paroi de la cloche.

Méthylisopropylacétone. Les produits accessoires dans la saponification de l'éther méthylisopropylacétylacétique furent soumis à la distillation. Il fut assez facile d'en retirer de cette façon une assez grande quantité d'un corps bouillant entre 135° et 140°, offrant une très forte odeur de menthol [1]).

Le produit d'une seconde distillation passant de 135—136° donna par l'analyse le résultat suivant: 0.2188 gr. fournirent 0.2395 gr. H_2O et 0.5871 gr. CO_2.

Donc:

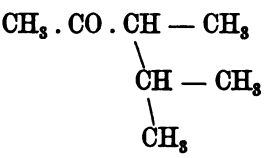
trouvé.		calculé pour $C_7H_{14}O$.
73.18	C	73.6
12.16	H	12.28

La détermination de la densité de vapeur selon la méthode de V. Meyer donna le résultat suivant: 0.063 gr. donnèrent 13.2 c.c. à 20°, sous une pression de 758 m.m. à 20°.

Donc: trouvé 3.91, calculé 3.95.

Le poids spécifique était de 0.815 à 20°.

La manière dont le corps s'est formé ainsi que les résultats de l'analyse et la densité de vapeur lui assignent la formule:



Cette acétone ne se combine pas au sulfite acide de sodium; en la traitant avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium je ne pus obtenir un produit solide.

1) En outre on obtint un peu d'un liquide à point d'ébullition très élévé, environ 290°, qui n'a pas été examiné jusqu'ici.

II.

La préparation de l'acide méthylisopropylacétique au moyen de l'éther acétylacétique n'ayant fourni qu'un très faible rendement, j'ai préparé encore cet acide avec le malonate d'éthyle. Ici encore deux voies pouvaient être suivies. 1°. La préparation du dérivé méthylique suivie de l'introduction du groupe isopropylique. 2°. La préparation du dérivé isopropylique suivie de l'introduction du groupe méthylique.

Je choisis la dernière d'une part parce que, d'après M. Franchimont, la production de l'éther méthylmalonique est toujours accompagnée de celle de l'éther diméthylmalonique, tandis qu'une partie du malonate d'éthyle reste non transformée et que ces trois éthers ne peuvent être séparés par distillation; d'autrepart parce que selon mon expérience avec l'éther acétylacétique l'iodure de méthyle réagit beaucoup plus facilement que celui d'isopropyle sur les dérivés sodiques.

L'éther malonique fut transformé en dérivé isopropylique selon la méthode de M.M. Conrad et Bischoff [1]); ici encore je séparai l'alcool par distillation sous une faible pression. Le principal produit fut un liquide bouillant de 215—217° (therm. dans la vapeur) sous une pression de 755 m.m. M.M. Conrad et Bischoff indiquent comme point d'ébullition 213—214° sans toutefois mentionner de correction, ni la pression.

Cet éther fut de nouveau traité avec une solution alcoolique d'alcoolate de sodium et avec de l'iodure de méthyle. L'iodure réagit en produisant une ébullition assez forte. Ayant chauffé encore pendant quelque temps je distillai l'alcool sous une pression diminuée et je séparai et purifiai le produit formé de la façon déjà connue.

Le point d'ébullition du produit principal était de 220° (therm. dans la vapeur) sous la pression de 753 m.m.; le poids spéc. de 0.992 à 15°.

Cependant les analyses élémentaires ne donnaient pas les

1) Annal. d. Ch. **204**. **144**.

chiffres requis. Le fractionnement plusieurs fois répété donna toujours deux fractions principales: l'une bouillant de 216—219°, l'autre de 219—221°. Le poids spécifique de la dernière resta 0.992. Cependant l'analyse fournit toujours des chiffres trop bas. C 60, H 9.3 et C 60, H 9.18 au lieu de C 61.11 et H 9.26.

Puisque le fractionnement ne fournit pas un produit pur, j'ai cherché une autre méthode de purification, que je trouvai dans l'observation de M.M. Conrad et Bischoff: que les éthers des acides maloniques monosubstitués se laissent beaucoup plus facilement saponifier par une solution aqueuse de potasse caustique que ceux des acides maloniques disubstitués. Je puis confirmer entièrement l'observation de ces M.M. quant à l'éther éthylique de l'acide isopropylmalonique qui se saponifie si facilement avec une forte lessive caustique que la masse entre spontanément en ébullition. Si au contraire l'on traite la fraction première du méthylisopropylmalonate d'éthyle impur avec une forte lessive il n'y a pas de réaction sensible à froid et même après un chauffage au bain-marie pendant deux fois 24 heures ou après une ébullition de 12 heures la majeure partie est encore non attaquée. La couche surnageante fut séparée au moyen d'un entonnoir à robinet, traitée avec de l'acide carbonique pour éliminer les traces de potasse caustique, séchée avec un morceau de carbonate de potassium fondu, et enfin distillée. Quelques gouttes passèrent au dessous de 100° et furent reconnues pour de l'alcool éthylique, mais la majeure partie distilla entre 220° et 222°, le point d'ébullition s'était donc élevé. C'est pourquoi les autres fractions de l'éther encore impur furent traitées de la même façon et les produits ainsi purifiés furent réunis. L'analyse élémentaire fournit alors le résultat suivant: 0.2524 gr. donnèrent 0.210 gr. H_2O et 0.5622 CO_2.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	60.75	C	61.1
	9.23	H	9.26

Le méthylisopropylmalonate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable. Son point d'ébullition (therm. dans la vapeur) est à 221° sous une pression de 752 m.m. à 7°. Le poids spécifique déterminé avec la balance de Westphal est de 0.990 à 15°.

L'acide méthylisopropylmalonique fut obtenu par la saponification de son éther éthylique avec de la potasse alcoolique. Le sel de potassium fut décomposé par l'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther. L'acide s'obtint en cristaux assez compacts en le recristallisant dans la benzine. Le point de fusion, qui ne se laisse pas fixer très nettement est environ à 124°.

Par l'analyse élémentaire le résultat suivant fut obtenu, 0.2494 gr. de matière donnèrent 0.1685 gr. H_2O et 0.4785 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	52.43	C	52.5
	7.51	H	7.5

Une solution du sel d'ammoniaque donne avec le chlorure de calcium un précipité à peine soluble même dans l'eau chaude; avec l'azotate d'argent il se forme aussi un précipité blanc.

Un dosage d'argent donna le résultat suivant: 0.2826 gr. donnèrent 0.1634 Az. Donc trouvé 57.78 calculé 57.76 % d'argent.

En chauffant l'acide méthylisopropylmalonique un dégagement visible de gaz commence vers 150° et si on laisse monter la température jusqu'à environ 200° il se distille un acide incolore ayant une odeur qui rappelle celle des acides gras supérieurs. En répétant la distillation la masse principale distilla entre 189° et 191°.

L'analyse élémentaire donna le résultat suivant: 0.2328 gr. donnèrent 0.2155 gr. H_2O et 0.5262 gr. CO_2.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	61.65	C	62.07
	10.31	H	10.34

La densité de vapeur fut déterminée selon V. Meyer dans la vapeur d'α naphtol; 0.0897 gr. donnèrent 19.1 c.c. à 22° sous une pression de 763 m.m. à 19°.

Donc:	Trouvé.	Calculé.
	4.01	4.03

C'est donc un acide caproïque: l'acide méthylisopropylacétique. J'en ai préparé les sels d'argent et de calcium.

Le premier fut obtenu sous forme d'un précipité blanc, avec le sel d'ammonium. En le recristallisant d'une grande quantité d'eau bouillante on l'obtient en aiguilles assez compactes. Le dosage d'argent fournit le résultat suivant: 0.0681 gr. donnèrent 0.0327 gr. Ag.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	48.46	Ag	48.43

Le sel de calcium par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse se présente sous la forme d'une masse amorphe gommeuse. Il se dissout beaucoup moins dans l'eau chaude que dans l'eau froide. D'un alcool très fort il se dépose en jolis petits cristaux qui séchés à l'air renferment une molécule d'eau, qu'ils perdent par un séjour dans un exsiccateur sur l'acide sulfurique.

L'amide fut préparée par la même méthode que celle que j'ai indiquée à la page 232. Après une recristallisation de l'eau son point de fusion était à 129°. Elle avait en outre toutes les propriétés que j'ai décrites pour l'amide de l'acide méthylisopropylacétique obtenue avec l'éther acétylacétique. Un dosage d'azote donna le résultat suivant: 0.2137 gr. de matière donnèrent 25 c.c. d'azote à 26° sous une pression de 763 m.m. à 18°.

Donc:	Trouvé.		Calculé.
	12.6	Az	12.18

Il résulte des expériences que j'ai décrites: que les acides méthylisopropylacétiques obtenus par les deux méthodes sont identiques.

Le liquide alcalin qui avait servi à la purification de l'éther méthylisopropylmalonique (voir page 235) fut acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther; après l'évaporation de l'éther le résidu fut placé dans un exsiccateur où il se solidifia bientôt. Ce fut l'acide isopropylmalonique, facilement reconnaissable à une propriété que j'ai observée.

Cet acide déjà décrit par M.M. Conrad et Bischoff, fondant à 87°, se dissout assez facilement dans la benzine bouillante, et peut cristalliser dans cette solution en de belles aiguilles, transparentes, longues et plates, qui cependant se ternissent bientôt [1]).

Ces cristaux transparents se composent d'une combinaison de l'acide avec la benzine, qui se dissocie très facilement. Un dosage de benzine dans les cristaux rapidement pressés entre du papier, qui cependant par là commençaient déjà à se ternir, donna 46.2 %.

Dans un autre dosage fait avec des cristaux séchés sur du papier buvard dans une atmosphère saturée par la vapeur de benzine, j'obtins le résultat suivant: 1.871 gr. perdirent 0.9564, donc: 51.1 %. Une combinaison d'une molécule d'acide isopropylmalonique avec deux molécules de benzine exige 51.6 %.

Comme il est très difficile d'obtenir les cristaux sans trace de ternissure, on trouve dans la majorité des expériences un certain déficit de benzine.

Il ne semblait pas dépourvu d'intérêt d'examiner encore quelques autres acides maloniques substitués, sous ce rapport.

J'ai employé les acides diméthylmalonique, diéthylmalonique et diallylmalonique, l'acide propylmalonique normal ainsi que l'acide allylmalonique.

L'acide diméthylmalonique, qui se dissout difficilement dans la benzine semble ne pas former de combinaison avec cet hydrocarbure.

---

1) Il faut que la benzine et l'acide soient bien secs.

L'acide diéthylmalonique put être obtenu en cristaux fins ne renfermant pas de benzine. Recristallisé de nouveau par une grande quantité de benzine il donna de belles aiguilles luisantes, longues et compactes, se ternissant rapidement et contenant 29.5 % de benzine. Une autre fois j'obtins une combinaison renfermant 20.9 % de benzine. La combinaison d'une moléc. de l'acide avec une moléc. de benzine exige 32.8 % celle de deux moléc. de l'acide avec une de benzine 19.6 %.

L'acide propylmalonique qui cristallise par la benzine en aiguilles très fines ne me fournit aucune combinaison avec cet hydrocarbure. Cet acide qui a selon M. Rudzinski [1]) le même point de fusion que l'acide isopropylmalonique, ce que je puis confirmer, se distingue par là, très nettement, de son isomère.

Les acides allyl-, diallyl- et méthylisopropylmaloniques ne se sont pas combinés avec la benzine dans les conditions où j'ai opéré.

Laboratoire de Chimie organique
Leide, Octobre 1886. *de l'Université.*

---

1) Inaugural Dissertation, p. 27, Würzburg 1879.

Sur l'isodinitrodiméthylaniline.

PAR P. VAN ROMBURGH.

M. K. H. MERTENS a publié dans un des derniers numéros des Berl. Ber. [1]) un aperçu sur ses recherches exécutées dans le Laboratoire de Leide [2]) en 1877, dont il avait déjà donné une note préliminaire dans le T. 10 des Berl. Ber. Cette seconde publication est augmentée de quelques faits nouveaux.

En faisant bouillir avec du phénol le produit de la réaction de l'acide azotique sur l'isodinitrodiméthylaniline, produit que M. MERTENS déclare maintenant pour une dinitrophénylméthylnitramine $C_6H_3(AzO_2)_2Az.CH_3.AzO_2$, il a obtenu un corps rouge auquel il attribue la formule

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_3(AzO_2)Az & - & Az & - & C_6H_3(AzO_2)_2 \\ | & & | & & \\ CH_3 & & CH_3 & & \end{array}$$

et qu'il nomme tétranitrodiméthylazobenzol [3]).

En traitant ce produit avec l'acide azotique bouillant la nitramine est régénérée. Comme je m'occupe depuis quelque temps de l'étude des nitramines de la série aromatique et

---

1) T. XIX. p. 2123.

2) Voir: Thése, Leide 1877.

3) Il serait plus juste de le regarder comme un hydrazobenzol substitué.

e. a. aussi de celle qui dérive de l'isodinitrodiméthylaniline, la réaction décrite par M. MERTENS et les conclusions qu'il en a tirées m'ont vivement intéressé surtout parce qu'avec les nitramines de l'aniline, que j'ai examinées il y a quelques années [1]), la réaction se passe d'une tout autre façon. Quand on fait bouillir la trinitrophénylméthylnitramine

$$C_6H_2(\overset{2.4.6}{AzO_2})_3\overset{1}{Az}CH_3AzO_2$$

avec le phénol, la masse se colore en brun-rouge. En versant la solution dans l'alcool on obtient après quelque temps de repos des cristaux jaunes qui après une cristallisation dans l'acide acétique fondent à 111° et qui constituent la trinitrophénylméthylaniline (méthylpicramide) que l'on obtient aussi comme je l'ai montré [1]) en traitant le chlorure de picryle avec la méthylamine.

En traitant la trinitrophényléthylnitramine de la même manière on obtient la trinitromonéthylaniline fondant à 84°. La trinitromonométhylaniline (et son homologue) dissoute à froid dans l'acide azotique (p. s. 1. 5) se transforme complétement dans la nitramine correspondante sans qu'il se dégage de vapeurs rutilantes ou de gaz.

J'ai préparé le corps rouge de M. MERTENS et je l'ai traité de la même manière. En le dissolvant à froid dans l'acide azotique fumant (p. s. 1. 5) il se transforme immédiatement en dinitrophénylméthylnitramine sans dégagement de gaz ou de vapeurs rutilantes.

Dans une expérience, j'ai dissous dans l'acide azotique 66 mgr. En versant la solution dans l'eau et en recueillant le précipité jaune-blanc sur un filtre pesé j'ai obtenu 79.6 mgr. de nitramine. La théorie exige 81.1 mgr.

L'analogie de cette réaction avec celle des nitramines décrites semblait indiquer qu'il faudrait peut-être attribuer au produit rouge la formule d'une dinitromonométhylaniline. Les

---

1) Ce Recueil. T. II. p. 109.

2) loc. cit.

résultats de l'analyse de ce produit publiés par M. Mertens s'accordent même mieux avec cette formule quant à l'hydrogène:

Théorie pour	$C_{14}H_{12}Az_6O_8$	pour $C_7H_7Az_3O_4$	Trouvé	
C	42.86	42.64	43.6	
H	3.06	3.55	3.7	
Az	21.42	21.32	21.6	21.4

Pour ma part j'ai fait deux analyses élémentaires de ce produit avec toutes sortes de précautions pour éviter autant que possible un surplus d'hydrogène. Dans ce but j'ai brûlé la substance dans un courant d'air et puis dans l'oxygène tandis que j'ai employé une spirale de cuivre réduite dans un courant d'oxyde de carbone.

Voici les résultats:

0.234	gr.	ont	donné	0.0684	gr.	H_2O	et	0.3681	gr. CO_2
0.1737	„	„	„	0.050	„	„	„	0.2764	„ „

Donc:	C	42.9	42.61
	H	3.25	3.2

On voit que ce résultat quoiqu'il ne soit pas décisif s'accorde mieux avec la première formule qu'avec la seconde parce que les chiffres pour l'hydrogène sont ordinairement un peu élevés.

Cependant je ne pouvais admettre que cette nitramine se comporterait d'une manière tout à fait différente des autres. Ce résultat inattendu fortifia en moi l'idée que ce produit ne dérive pas de l'aniline, idée que j'avais déjà conçue pendant l'étude des produits de réduction de l'isodinitrodiméthylaniline de M. Mertens et de la nitramine qui en dérive. Or la méthode de préparation du produit iso- qui fournit le meilleur rendement, et qui consiste, ainsi que je l'ai trouvé dans des expériences comparatives, à employer un acide azotique très-dilué, donnant plus facilement lieu à une oxydation, et le fait que les points de fusion des produits obtenus sont beaucoup plus élevés que ceux des différents

dérivés nitrés de la diméthylaniline connus, font supposer qu'on avait plutôt affaire à des dérivés du diphényle.

La formation des dérivés du diphényle ayant été observée par M.M. MICHLER et PATTINSON [1]) en chauffant la diméthylaniline avec l'acide sulfurique, réaction qui leur fournit la tétraméthylbenzidine, il m'a paru vraisemblable qu'il se serait formé dans le cas de l'acide azotique dilué des dérivés nitrés de la tétraméthylbenzidine. Pour m'en convaincre j'ai préparé la tétraméthylbenzidine selon le précepte de M.M. MICHLER et PATTINSON. Après avoir chassé la diméthylaniline inattaquée j'ai traité le produit brut avec l'acide azotique dilué et j'ai obtenu un produit ressemblant beaucoup à l'isodinitrodiméthylaniline de M. MERTENS. En le faisant bouillir avec l'acide azotique fumant (1.48 p. s.) on obtient des cristaux jaunes, qui après une recristallisation dans cet acide offrent toutes les propriétés de la dinitrophénylmonométhylnitramine de M. MERTENS. Enfin en traitant ce produit avec du phénol à la température d'ébullition de ce dernier on obtient un corps rouge, qui cristallisé dans le phénol bouillant donne de petits cristaux ressemblant parfaitement au produit rouge de M. MERTENS [2]).

L'analyse a donné le résultat suivant

0.2232 gr. donnèrent 0,0648 gr. H_2O et 0,3532 gr. CO_2.
0.2133 „ „ 39.2 cc. d'Az. à 17°, press. bar. 766 mm. à 14°.

Donc:	C	43.15
	H	3.23
	Az	21.44

---

1) Berl. Ber. XIV. p. 2061.

2) Avec la tétraméthylbenzidine purifiée par sublimation et par recristallisation dans l'alcool et offrant le point de fusion 193° (non corrigé), on obtient le même résultat. Seulement les produits obtenus sont immédiatement purs.

Théorie pour une tétranitrodiméthylbenzidine $C_{14}H_{12}Az_6O_8$:

C	42.86
H	3.06
Az	21.42

Ce corps peut supporter une température très-élevée avant de se décomposer. J'ai attaché au même thermomètre deux tubes capillaires, l'un contenant le produit rouge de M. Mertens et l'autre le produit préparé de la tétraméthylbenzidine et j'ai trouvé qu'on peut les plonger pendant quelques secondes dans un bain d'acide sulfurique à 290° sans qu'il y ait décomposition. Un séjour prolongé la produit. Une température de 250—260° est sans action.

De même que le produit de M. Mertens il se dissout à froid dans l'acide azotique fumant, en donnant un produit jaune-blanc et sans qu'il se dégage de vapeurs rutilantes ou de gaz. En recueillant sur un filtre pesé le produit formé j'ai obtenu, en prenant 82.6 mg. du produit rouge 100.4 mg. du produit jaune. Pour la formation d'une nitramine la théorie exige 101.4 mg. Chauffé dans un tube capillaire il fait explosion à 231°, tandis que le produit obtenu de la même manière avec le corps rouge dérivant de l'isodinitrodiméthylaniline attaché au même thermomètre offrit le même phénomène à 230°.

Selon M. Mertens le produit rouge n'est pas attaqué par l'étain et l'acide chlorhydrique. Je ne peux pas confirmer ce fait. En le digérant avec l'étain et l'acide chlorhydrique il disparaît et l'on obtient un liquide incolore qui quelque fois par le refroidissement dépose des cristaux blancs.

La réaction va lentement, probablement par l'insolubilité du produit ainsi que c'est le cas pour la prétendue isodinitrodiméthylaniline et la nitramine qui en dérive. Je m'occupe encore de l'étude des produits de la réduction de ces corps.

Cependant je crois pouvoir conclure avec une grande vraisemblance que la prétendue isodinitrodiméthylaniline de

M. Mertens et ses dérivés ne sont que des dérivés de la benzidine et que la formation de la tétranitrotétraméthylbenzidine en partant de la diméthylaniline, présente un cas intéressant d'oxydation à une température peu élevée donnant naissance à un dérivé du diphényle. Je continue donc ces recherches.

Laboratoire de Chimie organique
Leide, Octobre 1886. *de l'Université.*

L'action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse.

PAR P. VAN ROMBURGH.

En chauffant l'azotate d'ammoniaque on obtient le protoxyde d'azote. On peut expliquer cette réaction de différentes manières, en admettant par exemple que, comme produit intermédiaire, se forme l'amide $AzH_2 . AzO_2$ qui se décompose en eau et en protoxyde d'azote. Mais en se rappellant que les azotates si on les chauffe peuvent se transformer en azotites avec dégagement d'oxygène on peut s'imaginer que dans ces cas l'oxygène réagit sur l'ammoniaque de l'azotite formé en donnant naissance à un produit instable p. e. $\begin{matrix} H \\ AzH \\ OH \end{matrix} . \begin{matrix} AzO \\ OH \end{matrix}$ se dédoublant en eau et en protoxyde d'azote. Si la première supposition est juste on pourrait obtenir en chauffant l'azotate d'une dialkylamine une dialkylnitramine et de l'eau, tandis que dans l'autre cas on trouverait selon l'équation :

$$\underset{H}{(CH_3)_2}AzHOAzO_2 = \underset{H}{(CH_3)_2}Az , HOAzO + O =$$

$$(CH_3)_2Az . AzO + H_2O + O$$

c'est à dire une nitrosamine, de l'eau et de l'oxygène, qui cependant à l'état naissant et à la temperature élevée peut oxyder une partie de la dialkylamine.

L'azotate de diméthylamine, préparée par l'évaporation de sa solution à chaud [1]), fut chauffée dans un petit appareil permettant de recueillir les produits liquides et les gaz formés dans la réaction. En chauffant à feu nu le produit fondu commence par se colorer en jaune puis il se dégage des gaz et un liquide jaune passe dans le récipient. La réaction se termine par une explosion.

Le gaz obtenu contenait de l'acide carbonique et de l'azote. Dans une autre expérience j'ai chauffé l'azotate dans un bain de paraffine. A 150° la réaction est en pleine activité, le gaz dégagé contient environ 10 pour cent d'acide carbonique. Le liquide distillé forme deux couches donnant une liqueur homogène lorsqu'on l'agite. Peu à peu la réaction se ralentit à 150° et il faut chauffer à 170° pour avoir un dégagement de gaz.

J'ai répété l'expérience avec un produit cristallisé dans l'alcool, 1.125 gr. chauffés à 140° ont commencé à se colorer en jaune; de 145° à 148° le dégagement de gaz est abondant et peu à peu la température s'élève à 170°. J'ai obtenu un résidu dont le poids était de 0.19 gr. [2]). Le liquide distillé homogène en l'agitant, forme deux couches, en y introduisant de la potasse caustique; il semble contenir des traces d'azotate inaltéré.

Le volume du gaz obtenu était de 90 cc. dont 15 ont disparu par la potasse canstique.

Afin d'examiner le liquide distillé j'ai chauffé encore quelques portions de l'azotate. La couche surnageante fut séparée et séchée avec de la potasse, puis distillée. Le point d'ébul-

---

1) Le sel obtenu de cette manière a une faible réaction acide.

2) Le poids de ce résidu coloré en brun-rouge varie dans les diverses expériences. En le chauffant au dessus de 200° il ne fait pas explosion mais on voit paraître des cristaux blancs dans le col des matras. La quantité en était trop petite pour un examen plus détaillé.

lition était 153° (thermomètre dans les vapeurs) press. barom. 774 mm. (corrigé).

L'analyse a donné les résultats suivants:

I.	0.2988 gr.	ont	fourni	0.2244 gr.	H_2O	et	0.3554 gr.	CO_2
II.	0.2765 „	„	„	0.1975 „	„	„	0,3300 „	„

Donc:	I.	8.34 H	32.46 C
	II.	7.94 H	32.54 C

La densité de la vapeur par la méthode V. Meyer a donné:

57.2 mg.	ont	donné	17.8 cc.	d'air	à	10°	press. bar. 773.5 mm. à 8°.
62.6 „	„	„	19.4 „	„	„	13°	
66 „	„	„	21.5 „	„	„	25°	pr. bar. 764.5 à 23°.

Donc: I. 2.57 II. 2.6 III. 2.66

Les résultats de l'analyse et la densité de la vapeur sont d'accord avec la formule d'une diméthylnitrosamine $(CH_3)_2$ AzAzO qui exige:

8.11 H et 32.43 C.
Dens. d. l. vap. 2.57.

Cette nitrosamine a été préparée par M. E. Fischer [1]) et a été décrite par M. Renouf [2]). Le point d'ébullition a été trouvé par ce dernier à 148°.5 press. bar. 724 mm.

Le rendement de diméthylnitrosamine dans cette réaction est environ de 36—37 % de l'azotate employé, soit 53—54 % de la théorie.

L'examen de la liqueur alcaline obtenue dans la séparation de la diméthylnitrosamine a montré la présence d'acide azotique et d'acide formique.

En employant un azotate de diméthylamine solide qui a séjourné pendant quelque temps dans une atmosphère de

---

1) Berl. Ber. VIII, p. 1588.
2) Berl. Ber. XIII, p. 2170.

diméthylamine [1]) on peut chauffer l'appareil à 170° sans qu'il se dégage de gaz. L'expérience se termine dans ce cas par une explosion qui a lieu vers cette température.

L'azotate de diéthylamine fut préparé par l'évaporation d'une solution d'amine dans l'acide azotique, contenant un petit excès d'amine. Lorsque la température de la solution était de 125° la masse fut placée dans un exsiccateur.

Quelques grammes du sel obtenu furent chauffés dans un petit appareil muni d'un thermomètre qui plongeait dans la masse fondue. La température s'éleva à 170°. A ce point une réaction violente se manifesta, pendant laquelle la température monta à 210°. La masse entière était distillée et forma un liquide coloré en brun. Je la soumis à une nouvelle distillation et j'obtins une liqueur plus légère que l'eau et douée d'une odeur désagréable rappelant les carbylamines, qui disparut en l'agitant avec une petite quantité d'acide chlorhydrique. En sursaturant cette liqueur avec la potasse caustique, qui se brunait, j'en pus séparer un liquide bouillant à 174° (non-corr.) et sentant la nitrosodiéthyline. M. Geuther [2]) a trouvé pour ce produit 176°.9 corr. J'ai repris cette expérience et je pus constater que la décomposition de l'azotate commence déjà à 150°, à partir de ce point la température monte rapidement à 170° et des gaz se dégagent [3]) (CO_2 et Az mêlés à un gaz combustible brûlant avec une flamme bleuâtre). Il faut prendre soin, que la température reste pendant quelque temps à 170°, pour éviter des explosions. Dans le récipient on trouve un liquide formant deux couches. En y ajoutant du carbonate de po-

---

1) L'azotate de diméthylamine devient liquide en le plaçant dans une atmosphère de diméthylamine. J'ai employé un produit qui avait perdu l'excès d'amine.

2) Ann. d. Chemie, **128** p. 153.

3) Dans une expérience 1 gr. a donné 56 cc. de gaz dont 10 cc. ont disparu par la potasse caustique.

tassium on sépare la diéthylnitrosamine que l'on purifie par une distillation.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0.3316 gr. ont fourni 0.291 gr. H_2O et 0.5706 gr. CO_2.
0.2125 gr. donnèrent 51.2 cc. d'Az à 23°. Press.bar.corr. 763.3 mm.

Donc:	Trouvé		Théorie pour $(C_2H_5)_2Az.AzO$
	9.75	H	9.8
	46.93	C	47.05
	27.27	Az	27.45

La densité de la vapeur a été déterminée par la méthode de V. Meyer:

62.8 mg. ont donné 15.5 cc. d'air à 19.5. Press. bar. 765 mm. à 17°.
54.2 " " " 13.4 " " " " " " " " " "
53.5 " " " 13 " " " " " " " " " "

Donc:	Trouvé:			Théorie pour $C_4H_{10}Az_2O$
	I. 3.43	II. 3.41	III. 3.47	3.53

C'est donc évidemment la nitrosodiéthyline qui s'est formée dans cette réaction. Le rendement est assez bon. Il semble se former aussi un peu d'aldéhyde, du moins le liquide distillé se colore en brun avec la potasse caustique.

La formation des produits obtenus en chauffant les azotates de la diméthyl- et de la diéthylamine semblent indiquer que la réaction se passe en vérité selon l'équation,

$$(C_nH_{2n+1})_2AzH.HAzO_3 = (C_nH_{2n+1})_2Az.AzO + H_2O + O$$

tandis que l'oxygène détruit une partie de la substance mère ou du produit formé.

Comme la diméthylnitramine, dont la formation aurait été d'accord avec l'action de la chaleur sur les sels d'ammoniaque des acides gras, et qui peut supporter sans décomposition, une chaleur au dessus de 200°, n'est pas formée, voilà un argument de plus pour l'autre interprétation.

J'ai fait encore quelques expériences provisoires avec d'autres azotates. L'azotate de méthylamine supporte pendant quelque temps une température de 200° sans se décomposer.

Quand on maintient cette température un dégagement de gaz commence tandis que l'azotate fondu se colore en jaune. Le dégagement de gaz continue quand même la température tombe à 190° et finit quelquefois par une explosion. Le gaz obtenu pendant quatre heures en chauffant environ trois grammes d'azotate se monta à 150 cc. Il ne contenait point d'acide carbonique, il est incombustible et éteint les corps en combustion. Dans le récipient on trouvait un peu de liquide; la perte du poids de l'azotate était environ d'un demi gramme et le résidu ne cédait rien à l'éther.

L'azotate d'éthylamine obtenu sous la forme d'un sirop donne un gaz combustible contenant très peu d'acide carbonique, et donnant une flamme peu lumineuse. Vers la fin de la réaction se produit un dégagement abondant de vapeurs et de gaz. Le liquide distillé sent la carbylamine.

L'azotate de triéthylamine en le chauffant subit une décomposition soudaine, on en obtient des vapeurs abondantes douées d'une odeur très-agréable.

L'azotate de tétréthylammonium chauffé a feu nu se décompose sans fusion, il se carbonise en dégageant des gaz contenant peu d'acide carbonique et probablement d'azote et un gaz brûlant à l'air. Le liquide distillé sent l'amine.

Dans une expérience au bain de paraffine on a trouvé que la décomposition ne commence qu'à 230°.

Il suit des expériences décrites que l'on obtient des résultats moins nets que dans le cas des azotates des dialkylamines, et qu'il faut des quantités plus grandes pour étudier plus à fond ces réactions.

Lab. de Chim. Org. de l'Université.

Leide, Octobre 1886.

Sur la préparation de la benzylamine et de la phényléthylamine

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

Quand on prépare la benzylamine $C_6H_5 . CH_2 . AzH_2$ suivant le procédé de M. A. W. HOFMANN [1]) on mélange 1 molécule de brome avec 1 molécule d'amide phénylacétique $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzH_2$ [2]); on ajoute ensuite 4 molécules de potasse en solution aqueuse (5 : 100) et on dirige à travers le liquide un courant de vapeur d'eau surchauffée. D'après les travaux de M. HOFMANN on doit admettre que l'amide bromée $C_6H_5 . CH_2 . CO . AzHBr$ et l'isocyanate $C_6H_5 . CH_2 . AzCO$ se forment comme produits intermédiaires. La quan-

---

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. T. **18**, p. 2738. Voir aussi T. **14**, p. 2725, T. **15**, p. 407, 752, 762.

2) Dans un mémoire inséré dans le Journ. f. prakt. Chemie N. F. **7**, p. 100 M. WEDDIGE donne 180° comme le point d'ébullition de l'amide phénylacétique; le nombre a passé dans plusieurs traités (WURTZ, Dict. de Chimie, Supplém. p. 1182; BEILSTEIN, Handb. d. Organ. Chemie, 1e aufl., p. 1165). Or il est probable qu'on ait affaire ici avec une erreur typographique; on devra lire 280° au lieu de 180°. Notre amide phénylacétique (qui avait été préparée une fois du cyanure de benzyle, une autre fois de l'acide phénylacétique) se décomposait partiellement par l'ébullition. Le thermomètre s'arrêtait d'abord un instant à 240°, tandis que des vapeurs à odeur ammoniacale se dégagaient. Le mercure montait ensuite à 280°. A 290° presque tout avait passé. L'amide phénylacétique recueillie contenait un corps huileux.

tité de benzylamine, que l'on obtient, correspond à 60 % de celle, qu'exige la théorie.

Le rendement s'élève à 80—85 % en opérant de la sorte, qu'on mélange d'abord le brome (1 mol.) avec la lessive de potasse (4 mol.) et qu'on ajoute ensuite cette solution alcaline d'hypobromite de potassium à l'amide (1 mol.); avant de chauffer et de chasser la base formée par un courant de vapeur d'eau on doit agiter jusqu'à ce que l'amide soit entièrement dissoute.

En travaillant de la manière, que nous venons de décrire, on obtient directement une base pure, tandis que la benzylamine préparée suivant le procédé de M. Hofmann contient des quantités assez considérables de brome.

Le point d'ébullition de notre benzylamine se trouvait de 182° à 184° (non corrigé). Sa pureté fut contrôlée par un dosage de l'azote.

0.2717 grm. donnèrent $29^5/_8$ cc. d'azote à 15° et sous une pression de 764 mm. de mercure.

Calculé pour C_7H_9Az	Trouvé
Az = 13.1	12.8

Nous avons encore isolé le chlorhydrate. Quand on évapore à sec le liquide obtenu en recueillant dans de l'acide chlorhydrique les vapeurs alcalines, qui passent lors de la préparation de la benzylamine, et quand on traite à chaud ce résidu par de l'alcool absolu tout se dissout (ce qui prouve l'absence de chlorure d'ammonium). Par le refroidissement il se dépose des tablettes incolores dont le point de fusion fut trouvé de $255^1/_2$° à 258°; suivant M. Spica [1]) il se trouve à 240°.

0.6503 grm. de ce sel séchés de 100°—110° donnèrent 0.6299 grm. AgCl et 0.0126 grm. Ag.

Calculé pour $C_7H_9Az . HCl$	Trouvé
Cl = 24.7	24.6

1) Ber. d. Deutschen chem. Ges. T. 10, p. 889.

La préparation de la phényléthylamine $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . AzH_2$ d'après M. Hofmann [1]) est analogue à celle de la benzylamine. On verse 1 molécule de brome sur 1 molécule d'amide β phénylpropionique $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . AzH_2$, on ajoute 4 molécules de potasse en solution aqueuse et on dirige un courant de vapeur d'eau à travers le liquide.

Nous avons apporté à la préparation de cette base la même modification que nous avons décrite pour la benzylamine, c'est à dire que nous avons dissous le brome dans la lessive de potasse (nous avons pris une solution de 5 sur 100) et que nous avons ajouté ce liquide à l'amide. On obtient 60 % de la quantité de phényléthylamine qu'exige la théorie; M. Hofmann trouve 30 %.

Quand on prépare les deux bases, dont nous venons de parler, suivant notre procédé l'action du brome libre est exclue. Il nous semble que pour cette raison la réaction doit différer, du moins en partie, de celle de M. Hofmann [2]). Nous espérons éclaircir ce point par de nouvelles expériences; en même temps nous nous proposons d'entreprendre la préparation d'autres amines suivant la nouvelle méthode.

Delft,
Amsterdam, novembre 1886.

---

1) Ber. d. Deutschen chem. Ges. T. 18, p. 2740.
2) Voir Ber. d. Deutschen chem. Ges. T. 15, p. 408.

EXTRAITS.

Sur la température de transition dans les décompositions chimiques

PAR M.M. J. H. VAN 'T HOFF ET CH. M. VAN DEVENTER [1]).

M.M. VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER, en partant de certaines considérations théoriques, concernant l'analogie de quelques transformations chimiques avec le phénomène de la fusion à une température déterminée, ont tâché de contrôler la théorie par des expériences directes.

Ils font remarquer que la transformation des deux états dimorphes du soufre de l'un dans l'autre à des températures situées au dessus et au dessous de 95°.6 et la fusion du sel de GLAUBER à 33° dans son eau de cristallisation sont des phénomènes qui montrent une analogie frappante avec celui de la fusion à une température déterminée. Dans les deux cas il y a un terme, limitant deux transformations qui s'accomplissent en sens inverse. Le phénomène de la fusion du sel de GLAUBER dans son eau de cristallisation à 33° (et le cas est identique pour la plupart des sels hydratés)

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XIX, 2142 et suiv.

est à vrai dire une décomposition chimique, qui dans ce cas se manifeste par la séparation du sulfate sodique à une molécule d'eau; cette transformation s'accomplit en sens inverse à des températures situées au dessous de 33° C.

Cependant ce phénomène, aux yeux de quelques chimistes, ne devrait peut-être pas être classé parmi les transformations de nature purement chimique. C'est pourquoi les auteurs se sont évertués à découvrir et à étudier quelques transformations remarquables qui ne laissent aucun doute à ce sujet.

Avant d'aborder leurs recherches, ils ont posé, en partant de la théorie indiquée, quelques principes, relatifs aux conditions qu'il fallait remplir pour amener la réalisation des transformations à étudier. Voici ces principes:

1°. On peut s'attendre à trouver une température de transition déterminée là où l'on a affaire à l'équilibre chimique de corps qui se trouvent à l'état gazeux ou à l'état de dissolution.

2°. Les corps qui appartiennent aux deux systèmes doivent être immiscibles.

3°. Si la transformation est liée à des phénomènes de faible affinité elle s'exécutera à des températures relativement basses.

Voici maintenant un exposé des expériences qui ont eu un complet succès:

I. *Température de transition dans la formation des sels doubles.*

A. Température de formation de l'astrakanite.

L'astrakanite, (Simonyite ou Bloedite) sel double de sulfate magnésique et sodique ($(SO_4)_2 MgNa_2, 4 H_2O$) se forme à une température au dessus de $21^1/_2$° par la combinaison des deux sulfates simples, suivant l'équation

$$SO_4Mg . 7H_2O + SO_4Na_2, 10H_2O = (SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O + 13H_2O$$

tandis que le sel composé se dédouble au-dessous de la température indiquée.

Voici les diverses manières, dont on peut constater ce fait.

1°. Si l'on fait cristalliser une solution des deux sulfates simples, dont les quantités sont équivalentes aux poids moléculaires, en ayant soin, (afin d'éviter la sursaturation) de laisser la liqueur en contact avec un cristal de chacun des trois sulfates qui pourraient se former, on voit l'astrakanite se séparer au dessus de $21^1/_2°$. Au contraire à une température moins élevée on obtient des cristaux séparés des sulfates magnésique et sodique.

2°. Si l'on triture de l'astrakanite en poudre fine avec de l'eau dans la proportion de $(SO_4)_2MgNa_2 . 4 H_2O : 13 H_2O$, la bouillie se fige comme le gypse, dans l'espace de quelques minutes au dessous de $21^1/_2°$ en formant un mélange entièrement solide et sec de sulfates sodique et magnésique, tandis que ce phénomène ne se produit pas au-dessus de $21^1/_2°$.

3°. Un mélange de sulfate magnésique et de sel de Glauber en poudre fine ne subit aucun changement au dessous de $21^1/_2$, même en étant en contact avec un cristal d'astrakanite. Au dessus de cette température le sel double se forme peu à peu; les 13 molécules d'eau qui se séparent à l'état libre, amènent la déliquescence de la masse mélangée.

4°. C'est par l'augmentation du volume qui accompagne la formation de l'astrakanite, qu'on peut se rendre compte d'une manière exacte et sûre de la transformation mentionnée. Cette augmentation de volume était à prévoir, en tenant compte des densités connues de chacune des substances qui peuvent se trouver en présence l'une de l'autre, (Astrakanite 2.25, sulfate magnésique 1.69, sel de glauber 1.48, eau 1) et elle est facile à constater en introduisant un mélange intime de sulfate magnésique, de sulfate sodique et d'astrakanite en poudre fine dans le réservoir d'un thermomètre assez colossal, en y faisant le vide et en le remplissant d'huile jusqu'à une certaine hauteur de la tige, une échelle en millimètres étant appliquée à cette dernière afin de faciliter l'observation à des températures différentes.

Cet instrument, chauffé peu à peu jusqu'à $21^1/_2°$ ne montra

d'autre phénomène que l'augmentation en volume causée par la dilatation du liquide et en maintenant la température constante, le niveau de l'huile resta invariable. Au-dessus de $21^1/_2$° au contraire il se manifesta une dilatation qui dura plusieurs heures et qui avança d'autant plus lentement que la différence entre la température observée et celle de $21^1/_2$° était plus petite, comme l'indique le tableau suivant.

Température.	Durée de l'expérience.	Elévation de la colonne d'huile.	Elévation de la colonne dans l'espace d'une heure.
23°.7	5 heures	67 m.m.	13 m.m.
22°.6	5 „	19 „	4 „
21°.6	6 „	7 „	1 „
20°.6	6 „	0 „	0 „

On voit qu'à 20°.6 la formation d'astrakanite ne fut plus sensible. En transformant le mélange salin en astrakanite par élévation de température, et en réduisant celle-ci à 20°.6, la transformation inverse se manifesta par une contraction.

Température.	Durée de l'expérience.	Elévation de la colonne d'huile.	Elévation de la colonne dans l'espace d'une heure.
20°.6	5 heures	— 18 m.m.	— 3 m.m.

Le point de transition est donc situé entre 20°.6 et 21°.6 et à très peu de distance de cette dernière température, vu la vitesse de transformation très minime qui s'y manifeste.

5°. L'existence d'un point de transition déterminé se déduit encore de la différence en solubilité de l'astrakanite et de ses parties constituantes à des températures situées au-dessus et au dessous de $21^1/_2$°.

Le fait, que l'astrakanite se dépose au-dessus de $21^1/_2$° en solution des sulfates mélangés, démontre que sa solubilité à cette température est moindre que celle du mélange des sels simples et que par conséquent la liqueur doit être sur-

saturée d'astrakanite. Le phénomène contraire doit se manifester au-dessous de $21^1/_2°$; dans ces conditions de température la solution d'astrakanite est la plus concentrée et sursaturée des sulfates simples; aussi voit-on se séparer des cristaux isolés de ces derniers, pourvu qu'on empêche la sursaturation. Voici le résultat de quelques expériences qui sont en concordance avec cette prévision.

10 grammes de la solution saturée contiennent:

à 24°.5
- *a.* Astrakanite
  1.499 gr. de SO_4Mg et 1.644 gr. de SO_4Na_2
- *b.* Sulfate mélangés
  1.972 gr. de SO_4Mg et 1.711 gr. de SO_4Na_2

à 15°.5
- *a.* Astrakanite
  2.094 gr. de SO_4Mg et 1.017 gr. de SO_4Na_2
- *b.* Sulfates mélangés
  1.784 gr. de SO_4Mg et 0.973 gr. de SO_4Na_2

Il est évident qu'on peut déduire de ces expériences le point de transition en cherchant la température, où la solubilité des deux substances, astrakanite et mélange de sulfates, est la même. Le résultat est que ce point de transition est situé à $\pm$ 21°.

6°. Il résulte de ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, que les courbes de solubilité des deux systèmes doivent offrir un point d'intersection. Le même cas doit se présenter dans les courbes qui expriment la variation de la tension de vapeur en rapport avec la température et voilà un nouveau moyen donné pour déterminer exactement le point de transition. En effet au-dessus de ce point la solution saturée d'astrakanite, étant la plus diluée, doit avoir une tension-maximum plus grande que celle des sulfates mélangés, tandis que le phénomène inverse doit se manifester au dessous de ce point. Afin de contrôler cette conclusion par l'expérience et afin de déterminer, par la tension de vapeur, le point de transition, les auteurs se servirent d'un tensimètre différentiel ayant la forme d'un tube en **U** vide

d'air et dont les deux branches séparées entre elles par une couche d'huile, contenaient l'une de l'astrakanite mouillée et l'autre un mélange mouillé des deux sulfates.

Il était facile de constater, que l'état d'équilibre correspondait à une température située entre 20° et 22°. On détermina avec plus de précision le point de transition en faisant lentement monter et baisser la température du tube, plongé dans un bain d'eau approprié à l'expérience et en déterminant par le cathétomètre la hauteur des colonnes d'huile dans les deux branches.

Voici le résultat de ces expériences:

A. Température s'abaissant.

T	Astrakanite.	Mélange des sulfates.	Différence.
22°.15	344.5 m.m.	345.7 m.m.	— 1.2
21°.43	344,9 „	344.9 „	0
20°.75	345.5 „	344.1 „	+ 1.4

B. Température s'élevant.

T	Astrakanite.	Mélange des sulfates.	Différence.
21°.15	345.8 m.m.	344.8 m.m.	+ 1
22°.95	343.4 „	347.5 „	— 4.1

La première expérience donne directement le point de transition, tandis qu'on le déduit de la seconde expérience par l'interpolation. On voit que par les deux méthodes on arrive à une température de $\pm 21^1/_2$°.

B. Point de transition dans la formation du racémate sodico-ammonique.

M.M. van 't Hoff et van Deventer rappellent qu'après une controverse entre plusieurs chimistes, concernant les produits qui se forment pendant la cristallisation d'une solution de racémate sodico-ammonique; M. Wyrouboff a con-

staté [1]) que, pourvu qu'on empêche la sursaturation, il se sépare de la même solution du racémate double au dessus de 28° et un mélange de tartrate dextrogyre et lévogyre au dessous de cette température. Le racémate nommé offre donc quelque analogie avec l'astrakanite. Parce que ce sel ne contient que deux molécules d'eau, l'équation qui représente sa formation implique la séparation de six molécules de cette substance

$$C_4H_4Na(NH_4)O_6,\ 4\,H_2O + C_4H_4Na(NH_4)O_6,\ 4\,H_2O =$$
$$= C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12}\,.\,2\,H_2O + 6\,H_2O.$$

Les auteurs ont constaté qu'en effet comme dans l'astrakanite, il y a un point de transition déterminé, situé à 27°.7 et que les transformations inverses ont lieu dans le sens, qu'a indiqué M. Wyrouboff.

A cet effet ils se sont servis des méthodes, que nous avons décrites en traitant de l'astrakanite dans les paragrafes 2, 3 et 4. Les résultats furent tout-à-fait analogues à ceux, qu'ils avaient observés dans le sulfate double nommé.

C. Point de transition dans la formation de l'acétate cupri-calcique.

M. Kopp a remarqué que la solution de l'acétate cupricocalcique dépose parfois des cristaux des acétates isolés et parfois des cristaux de sel double. Il se crut en droit d'admettre que ce phénomène se rattache à des effets de température.

M.M. van 't Hoff et van Deventer ont pu constater la transformation des acétates simples, séparés de la solution à une température d'environ 70°, en sel double dès qu'on abandonne la liqueur à la température ordinaire. Les cristaux des acétates simples disparaissent peu à peu pour former le sel double.

En triturant un mélange d'acétate cuivrique $Cu(C_2H_3O_2)_2.H_2O$ et d'acétate calcique $Ca(C_2H_3O_2)_2\,.\,H_2O$ en poudre fine avec la quantité requise d'eau ($6\,H_2O$) à la température ordinaire

1) Bulletin de la société chimique, XLI, 210, XLV, 52. C. R. CII, 627.

la bouillie se fige bientôt par la formation du sel double $CaCu(C_2H_3O_2)_4 + 8\,H_2O$, tandis que le mélange vert prend en même temps une teinte bleuâtre. A 100° au contraire les cristaux du sel double deviennent humides et se décomposent. Les auteurs n'ont pas encore réussi à déterminer avec une précision suffisante le point de transition, mais en observant le changement de volume d'un mélange de sel double et des deux sels simples à des températures assez élevées, ils ont trouvé que la limite supérieure doit être située à 65° à peu près.

II. *Le point de transition dans la double décomposition.*

En partant de la supposition que la formation des sels doubles par l'union de deux sels simples pourrait comme la formation des hydrates être considérée par quelques-uns comme une combinaison de molécules, qui s'accomplit sans le secours de forces purement chimiques, M.M. VAN 'T HOFF et VAN DEVENTER ont tâché de trouver un cas, où le point de transition se manifeste par suite d'une double décomposition et ont constaté que ce cas se présente entre autres dans un mélange de sulfate magnésique et de chlorure sodique, deux sels, qui dans des conditions favorables se décomposent suivant l'équation:

$$2\,SO_4Mg\,.\,7\,H_2O + 2\,ClNa = (SO_4)_2MgNa_2\,.\,4\,H_2O + \\ + MgCl_2\,.\,6\,H_2O + 4\,H_2O.$$

En employant les quatre premières méthodes qui ont servi à constater le point de transition dans l'astrakanite, les auteurs ont prouvé que ce point est situé pour le mélange de sulfate magnésique et de sel marin à 31°. Au dessus de cette température il se forme de l'astrakanite, tandis que ce sel double est décomposé par le chlorure magnésique au dessous de 31°.

Ici encore le dilatomètre a permis d'étudier le phénomène de la transition avec une précision qui ne laisse rien à désirer.

A. C. O.

Sur un dosage exact de la quinine et de la cinchonidine dans le sulfate de quinine commercial.

PAR J. E. DE VRY [1]).

Ce dosage repose sur la très facile préparation, et sur les propriétés du chromate neutre de quinine. En effet ce sel, qui n'est pas altéré quand on fait bouillir sa solution aqueuse et qui cristallise très facilement, est encore moins soluble dans l'eau froide que l'oxalate. Une solution de ce dernier sel préparé à 14° dépose après quelques heures, par l'addition de chromate potassique neutre et pur, des cristaux de chromate de quinine.

Si l'on prépare le chromate p. e. en dissolvant 4 gr. de sulfate de quinine pur dans 400 gr. d'eau distillée bouillante et en y ajoutant un gramme de chromate potassique jaune dissous dans un peu d'eau, il commence à se déposer après une minute. Filtrée après un repos d'un jour l'eau mère ne contient plus qu'une partie sur 2.733 d'eau à 12° et sur 2.000 à 16°; elle ne se trouble pas par l'addition d'un peu de soude caustique même après l'avoir réduite par évaporation à la moitié de son volume. Mais si le sulfate de quinine employé contenait de la cinchonidine, cette eau mère sépare en l'évaporant après addition de soude toute la cinchonidine.

En voici maintenant l'application.

1°. Dosage de la cinchonidine.

5 gr. de sulfate de quinine commercial dissous dans 500 gr. d'eau distillée et bouillante sont additionnés de 1.2 gr. de chromatique potassique pur dissous dans un peu d'eau et laissés en repos jusqu'au jour suivant. On filtre et on

---

1) HAAXMAN, Nieuw tijdschrift v. d. Pharmac.

lave à l'eau; l'eau mère et l'eau de lavage sont évaporées ensemble au bain-marie après y avoir ajouté un peu de soude caustique, jusqu'à environ 300 gr. La cinchonidine séparée est recueillie sur un filtre, lavée, séchée et pesée.

Trois échantillons de sulfate de quinine fournirent respectivement 0.197, 0.244 et 0.205 gr. de cinchonidine pur équivalant à 5.32, 6.52 et 5.536 $^0/_0$ de sulfate de cinchonidine cristallisé.

2°. Dosage exact de la quinine.

Deux gr. de sulfate de quinine sont dissous dans 200 gr. d'eau bouillante et additionnés de 0.5 gr. de chromate potassique dissous. Le jour suivant le chromate de quinine déposé est recueilli sur un filtre, lavé, séché à l'air à une chaleur modérée et pesé. L'eau mère et l'eau de lavage sont mesurées exactement et si la température est entre 12° et 16° on ajoute pour chaque centaine de centimètres cubes 0.05 gr. au poids trouvé du chromate de quinine.

Ce poids étant y on trouve par l'équation $766.5 : 648 = y : x$ la quantité de quinine x et en multipliant x par 50 la quantité de quinine pure trouvée dans le sulfate examiné.

M. de Vry recommande de placer le chromate de quinine, avant qu'on le pèse, pendant quelque temps sous une cloche sur de l'acide sulfurique ou de la chaux parce qu'il retient facilement un peu d'humidité.

La méthode optique du dosage, dans laquelle on se sert des tartrates devient encore plus exacte si l'on dose dans les eaux mères le peu de quinine qu'elles retiennent, selon la méthode décrite au chromate.

A. P. N. F.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

L'eau du puits Zemzem à la Mecque.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Dans l'automne de l'année passée mon ami le Dr. SNOUCK HURGRONJE me donna à examiner le contenu d'un petit flacon, soigneusement fermé et rempli par lui-même à la Mecque, d'eau provenant du puits Zemzem. Le contenu (± 115 c.c.) ne suffisant pas à une analyse quantitative, je me contentais provisoirement d'un dosage du résidu de 50 c.c. séché à 100° et d'un examen qualitatif. Par là je constatais la présence de l'acide sulfurique, du chlore, de l'acide azotique, de l'acide carbonique, et des traces d'acide silicique, de chaux, de magnésie, de soude et de potasse, mais l'absence d'ammoniaque. Par l'ébullition l'eau se troubla fortement.

A la fin du mois de mars passé j'obtins de nouveau du Dr. SNOUCK HURGRONJE, par l'intermédiaire amical de notre vice-consul à Djeddah M. P. N. VAN DER CHIJS, une plus grande quantité de cette même eau (environ 10 litres). Il n'y avait pas lieu de douter sur son origine; un examen préalable de 50 c.c. donna un résidu dont le poids s'accordait exactement à celui que j'avais obtenu précédemment.

L'eau claire se trouvait maintenant dans une bouteille incomplètement cachetée au moyen d'un bouchon de cire. L'examen qualitatif donna en général le même résultat; cependant je pus constater cette fois des traces d'acide phosphorique, tandis qu'outre l'acide azotique, je trouvais aussi l'acide azoteux, dont cependant la quantité diminuait sans cesse, pour disparaître presque totalement après quelques mois. Dans cette eau encore il n'y avait pas d'ammoniaque, ni de substances organiques en quantité pondérable.

Quant à l'histoire et à l'installation du puits dans la ville sainte ainsi que sur la situation locale qui pourrait influencer sur la composition de l'eau M. Snouck Hurgronje me communique ce qui suit, et que je rends par ses propres termes.

> Il n'existe aucun rapport authentique sur l'origine du bîr Zemzem. La famille de Mouhammed (Mahomet) dont une branche (les Abbassides), après la mort du prophète, prétendait à la direction de la source sainte, basait l'ancienneté de ses droits sur une tradition, selon laquelle Abd el-Mottalib, le grand-père de Mouhammed, aurait creusé le Zemzem. Bientôt cependant, le Zemzem devint selon d'autres légendes une source miraculeuse ayant jailli sur l'ordre d'Allah, par l'intermédiaire de l'ange Gabriel, pour étancher la soif d'Ismaël, père des Arabes, lorsque celui-ci, encore enfant, errait avec sa mère dans les déserts de l'Arabie. Lorsque cette légende fut accréditée, le creusage d'Abd el-Mottalib dut naturellement devenir un recreusage; fait acquérant de la vraisemblance par le récit que les Djorhom, tribu qui a longtemps résidé à la Mecque, aurait à son départ comblé le puits sacré. D'après les traditions le Zemzem, par ses qualités spéciales, fut réputé dans les temps anciens déjà, comme la plus sainte et meilleure parmi le grand nombre des sources de la Mecque, fournissant l'eau nécessaire aux habitants

de cette ville. Il y eut donc un temps, antérieur à Mouhammed, où l'eau du Zemzem n'était pas exclusivement considérée et employée comme curative, ou amenant des bénédictions secrètes. Depuis les temps les plus reculés de l'Islamisme, les habitants de la ville étaient du reste pourvus au moyen de conduits d'une autre eau pour l'usage journalier, et lorsque celle-ci faisait défaut ils se servaient, tantôt d'autres sources, tantôt de l'eau de pluie recueillie dans des bassins.

L'action indescriptiblement riche en bénédictions que l'emploi interne de l'eau du Zemzem exerce sur le corps et l'esprit, d'abord selon la croyance locale de la Mecque, plus tard selon celle des Musulmans, a été décrite dans de nombreuses traditions saintes; la plus forte et la plus connue est celle-ci: L'eau du Zemzem est efficace dans n'importe quel but on la boit.

Le lieu où l'on puise l'eau se trouve tout près du sanctuaire (la Kaaba presque cubique) qui est situé au centre de la mosquée et par conséquent aussi, à peu près au milieu de la partie la plus basse et la plus large de l'étroite vallée de la Mecque et comme au centre d'un bassin.

Peu à peu, pendant la période mahométane, on isola le profond puits maçonné par un mur et puis par un bâtiment renfermant de petits réservoirs et les instruments propres à puiser l'eau. Du reste il semble que durant les treize derniers siècles, ni l'extérieur du puits ni le goût de l'eau n'aient subi de changement. Déjà au temps de Mouhammed on devait puiser à une certaine profondeur et à présent encore le niveau de l'eau est à plusieurs mètres au dessous du sol. Non seulement le Zemzem était autrefois déjà célèbre à cause de l'abondance inépuisable de son eau, mais à travers tous les siècles de l'Islâm

jusqu'à nos jours on considère comme un miracle sa production intarissable malgré l'usage énorme qu'on fait de son eau, que l'on envoie aussi de tous les côtés dans le monde mahométan. BURCKHARDT du moins put constater que la surface ne s'abaissait pas dans le mois de DZOU 'L-HIDJA (lorsqu'on puise du grand matin jusqu'à minuit). Quant au goût de l'eau, dans les chroniques, les plus anciennes même, nous trouvons des preuves qu'au moins quelques personnes ne le trouvaient pas agréable. Selon la tradition, ABD EL-MOTTALIB, le grand-père de MOUHAMMED, aurait „coupé" le goût „lourd" en faisant tremper des raisins secs dans l'eau du Zemzem versée dans un réservoir, car dit-on „dans ces temps l'eau était très lourde." CHALID EL-QUASRI, représentant à la Mecque du Khalife des Ommiades, SOLIMAN (715—'17), fit construire un aqueduc venant des environs de la Mecque jusque dans l'intérieur de la mosquée pour remplacer par de l'eau douce l'eau salée du Zemzem, „qu'on ne pouvait boire, que contraint par la nécessité." Mais les Ommiades sont connus par leur peu de respect pour la religion; les dévots désapprouvèrent hautement la mesure prise et les Abbassides rétablirent immédiatement l'état primitif, lors de leur avénement. Quand les fidèles vantent le goût de l'eau sainte comme exquis, on pourrait l'attribuer à leur „foi" exagérée ou à un manque de sincérité, mais quand BURTON dit: „I never saw a stranger drink it without a wry face" c'est aussi une exagération à moins qu'il n'ait observé qu'un très petit nombre de buveurs. BURCKHARDT ainsi que les deux autorités arabes que nous avons citées le nomme „heavy to the taste" mais „perfectly sweet" et dit: „it differs very much from that of the brackish wells dispersed over the town." Il incline même à expliquer la fondation de la Mecque par la supériorité relative de

l'eau du Zemzem sur les autres sources des environs: „It seems probable that the town of Mekka owes its origine to this well; for many miles round, no sweet water is found, nor is there in any part of the adjacent country so copious a supply."

A vrai dire l'eau n'est pas „perfectly sweet"; elle a un goût légèrement salé qui cependant n'est pas trop désagréable et auquel on s'habitue assez vite. Fraîchement puisée elle est tiède, et un usage modéré produit une faible évacuation; cette action semble diminuer lorsque l'eau s'est refroidie dans les cruches poreuses (dauraq) et disparait entièrement par un usage continu, chez la plupart des personnes. Voilà la seule chose qui soit vraie dans l'assertion de Burton: „it is apt to cause diarrhoea and boils;" la dernière partie ne réside que dans l'imagination de l'auteur et trouve peut-être son explication dans le désir qu'ont plusieurs écrivains anglais d'attribuer, dans l'intérêt du commerce national à d'autres causes, les maladies que rapportent et répandent les pélerins indobrittanniques surtout ceux qui viennent de Bombay.

Quant à la question de la souillure de l'eau du Zemzem par des matières fécales, je ne saurais en être juge. Les déjections des habitants de la ville sont dirigées par des conduits en pierre à des puits que l'on vide de temps à autre.

Ces déjections sont transportées alors assez loin de la ville où le soleil brûlant les a bientôt desséchées. Autrefois il arrivait de temps en temps que la mosquée en était souillée par l'effet de pluies torrentielles; dans l'intérêt du culte on nettoyait alors immédiatement la mosquée; grâce à des talus en pente suffisamment entretenus les eaux des averses avec tout ce qu'elles entraînent traversent à présent la Mecque en laissant la mosquée de côté.

Le sol est pierreux. Quoi qu'il en soit, les gravures des illustrations françaises qui représentent les pélerins lavant leurs habits dans le Zemzem et les contes, qui se débitent paraît-il quelquefois dans des cours d'hygiène, appartiennent à l'ordre des légendes. Non seulement un tel usage de l'eau sainte serait considéré comme un acte très-impie, mais encore ce lavage est complètement impossible à cause de la profondeur du niveau de l'eau.

Peut-être qu'une communication du très exact Burckhardt, que je ne saurais cependant ni confirmer ni contredire, a quelque intérêt dans la question de la souillure: „Upon inquiry, I learned from one of the persons who had descended in the time of the Wahabys (donc vers la fin du siècle dernier ou au commencement de celui-ci) to repair the masonry, that the water was flowing at the bottom and that the well is therefore supplied by a subterraneous rivulet" (Travels in Arabia, London, 1829, Vol. I, p. 262).

Je passe maintenant à la description des résultats de l'analyse, qui sont les moyennes de deux ou trois expériences concordantes assez bien entre elles. Pour doser l'acide azotique j'employais une modification de la méthode de Dumas, dont je me sers toujours pour les dosages d'azote des substances organiques, c'est à dire je fais la combustion dans un courant d'acide carbonique obtenu par l'acide chlorhydrique et le marbre. Le résidu de 250 c.c. d'eau fut mis dans une nacelle en cuivre avec de l'oxyde de cuivre mêlé à 0.1—0.2 de sucre. Pendant le chauffage un faible courant d'acide carbonique traversait le tube dans lequel se trouvait encore de l'oxyde de cuivre et du cuivre métallique. De cette façon j'obtins des résultats satisfaisants [1]), même dans des expériences de contrôle avec du salpètre ordinaire.

---

1) Dans deux dosages j'ai trouvé 0.047 et 0.0464 gr. d'azote.

Résultats calculés sur un litre.

Résidu séché à 180° C. 3.165 gr.

Cl	0.5563 gr.	
SO_3	0.3955 „	
N_2O_5	0.7255 „	
CO_2	0.317 „	
SiO_2	0.0472 „	
CaO	0.412 „	Aprés l'ébullition il reste en solution 0.2276 CaO.
MgO	0.152 „	
Na_2O	0.5776 „	
K_2O	0.2719 „	

Le résidu d'un quart de litre transformé en sulfates a donné 0.827 gr.

Calculé:	$CaSO_4$	0.2501 gr.
	$MgSO_4$	0.114 „
	$NaSO_4$	0.3307 „
	K_2SO_4	0.1257 „
	SiO_2	0.0118 „
		0.8323 „

La différence entre ces deux nombres est non seulement causée par les fautes ordinaires d'analyse mais aussi par le fait qu'il est très difficile d'obtenir des chiffres fixes pour le poids des sulfates, probablement par la présence d'une quantité assez grande de sulfate de magnésium.

La quantité de P_2O_5 ne suffisait pas à un dosage. Peu après l'arrivée de l'eau j'obtins en 50 c.c. une coloration bleue assez intense avec de l'iodure de potassium, de l'amidon et de l'acide sulfurique dilué.

Le poids spécifique de l'eau à 18° est de 1.0025.

L'examen bactériologique fut fait par M. le Dr. Saltet dans le laboratoire hygiénique d'Amsterdam, ce dont je le remercie encore. Aucun résultat particulier ne fut obtenu. Le Bacillus ruber indicus (Koch) dont M. Saltet espérait pouvoir constater la présence ne se montra pas dans deux

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

cultures faites avec l'eau. Cependant je dois ajouter que M. SALTET n'a reçu l'eau que quatre mois après qu'elle fût arrivée.

En tant que s'étendent mes recherches je ne crois pas qu'une analyse du Zemzem ait été publiée jusqu'à présent. Par le gracieux intermédiaire de M. VAN DER CHIJS à qui j'offre également mes remerciments pour ses recherches poursuivies avec tant d'ardeur, je pus prendre connaissance des résultats d'une analyse analogue faite par M. PERCY FRANKLAND, sur laquelle je reçus les renseignements suivants.

Results of analysis expressed in prts per 100.000.

Number of sample.	Description.	Total of solid matter.	Ammonia.	Nitrogen as nitrates and nitrites.	Chlorine.	Hardness.			Remarks.
						temporary.	permanent	total.	
5235	Hagar's well Mecca 1881.	828.24	0	59.95	185	7.5	285.5	293	Slightly turbid Salt taste.

Si l'on compare ces résultats avec ceux que j'ai obtenus avec l'eau puisée dans cette année et si l'on admet que l'eau examinée par le Dr. FRANKLAND soit réellement originaire de la source sainte, il en résulterait que la composition de l'eau subit des changements assez considérables. Or la communication de M. SNOUCK HURGRONJE rend cette conclusion peu probable. Néanmoins la possibilité existe que l'eau de Hagar's well, examinée par M. FRANKLAND, soit en réalité originaire d'une des nombreuses sources de la Mecque qui fournissent une eau saumâtre.

La composition de l'eau du Zemzem que j'ai examinée, semble indiquer avec beaucoup de vraisemblance qu'elle est ou une véritable eau de puits ou une eau de source, souillée par une eau ayant filtré à travers un sol impregné d'immondices. L'absence de matières organiques et d'ammoniaque et la présence d'une grande quantité d'acide azotique justifient

la présomption qu'elle tire son origine d'une couche dans laquelle prédominent des réactions oxydantes.

Dans les temps anciens, avant que le sol fût souillé, l'eau aura été bonne et se sera distingué favorablement des autres sources qui fournissent une eau impotable.

Si cependant la communication de BURCKHARDT, citée par M. SNOUCK HURGRONJE est vraie, c'est à dire que l'eau est courante, il devrait y avoir d'autres causes en jeu, et l'eau pourrait prendre sa source dans des couches riches en fossiles ou en excréments d'oiseaux. Une connaissance exacte de la formation géologique des environs de la Mecque serait une condition indispensable pour arriver à un juste jugement de l'eau du Zemzem.

Laboratoire de Chimie Organique
Leide, Novembre 1886. *de l'Université.*

L'action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT ET E. A. KLOBBIE.

Il y a environ un an que M. VAN ROMBURGH publia ses recherches concernant l'action de l'acide azotique sur la benzamide et ses dérivés méthyliques et éthyliques [1]). Le résultat était que la benzamide elle-même se comporte non seulement comme l'acétamide, c'est à dire qu'elle donne du protoxyde d'azote, mais aussi comme dérivé de la benzine, en donnant pour second produit l'acide benzoïque nitré. Quant aux dérivés méthyliques et éthyliques il a constaté qu'ils se comportent différemment des méthylamides de l'acide acétique. Ces dernières perdent (ainsi que l'un de nous l'a démontré) le groupe acétyle qui est remplacé par AzO_2 tandis que les premiers ne sont pas décomposés mais donnent simplement des produits contenant le groupe AzO_2 dans le noyau benzinique. Ce sont des résultats obtenus avec l'acide azotique absolu.

D'ailleurs M. VAN ROMBURGH a démontré il y a presque deux ans [2]) que les méthyl- et éthylamides de l'acide phé-

---

1) Ce Recueil T. IV, p. 384.
2) Ce Recueil T. III, p. 7.

nylsulfonique se comportent de la manière suivante. La phénylsulfonméthylamide donne avec un acide azotique d'un poids spécifique de 1.48 la phénylsulfonméthylnitramide; la phénylsulfondiméthylamide donne la nitrodiméthylamine et l'acide phénylsulfonique. La phénylsulfonéthylamide donne la phénylsulfonéthylnitramide, qui fut aussi obtenue avec la phénylsulfondiéthylamide par l'oxydation d'un groupe éthyle.

L'influence que le groupe phényle exerce sur la réaction dans le cas des dérivés de l'acide benzoïque n'est donc pas la même que dans celui de l'acide phénylsulfonique. C'est pourquoi il nous a paru présenter quelque intérêt d'examiner comment se comporteraient les amides substituées d'un acide sulfonique de la série grasse.

Nous avons choisi l'acide éthylsulfonique. Quant à la préparation de cet acide nous avons essayé toutes les méthodes indiquées dans les traités de chimie et nous nous sommes arrêtés à l'oxydation du bisulfure d'éthyle par l'acide azotique de 50 % en refroidissant au commencement, puisque cette méthode donne le meilleur rendement.

L'acide fut transformé en son chlorure qu'on fit réagir sur les amines dans le rapport d'une molécule du chlorure sur deux de l'amine. La manière dont nous avons procédé a été la même pour les quatre amines, que nous avons employées à savoir la monométhylamine, la diméthylamine la monoéthylamine et la diéthylamine.

L'amine fut dissoute dans une très grande quantité d'éther absolu refroidi par un mélange de glace et de sel, puis on y fit couler goutte à goutte le chlorure dissous également dans cinq à dix fois son volume d'éther. Chaque goutte produit une vive réaction de sorte qu'il faut bien refroidir, surtout dans le cas de la méthylamine, pour éviter une perte trop considérable; le chlorhydrate de l'amine se sépare aussitôt.

Quand tout le chlorure fut ajouté on abandonna le mélange à soi-même pendant environ 24 heures, puis on filtra rapi-

dement et on lava le résidu à l'éther; les solutions éthériques contenant l'amide furent distillées au bain-marie. En attendant le chlorhydrate de l'amine fut dissous dans la plus petite quantité d'eau possible et cette solution épuisée par l'éther qui en retira toujours une petite quantité de l'amide. L'amide brute, qui forme le résidu de la distillation de l'éther, contient toujours un peu de chlore, soit qu'elle est elle-même en partie à l'état de chlorhydrate ou qu'elle tient en dissolution un peu de chlorhydrate de l'amine mise en réaction. Pour la purifier on la reprend dans peu d'éther auquel on ajoute ensuite autant d'eau qu'il en faut pour qu'après agitation il s'en sépare une très petite couche. La solution éthérique est alors séparée de la couche aqueuse, filtrée et évaporée au bain-marie; le résidu est enfin placé dans le vide sur de l'acide sulfurique. Nous ne pouvons pas recommander de sécher la solution éthérique par du chlorure de calcium ou du carbonate de potassium.

Le point d'ébullition des amides est très fixe, il ne varie pas même d'une fraction de degré pendant la distillation et néanmoins il y a toujours une légère décomposition se traduisant par un résidu brun. C'est pourqnoi nous avons toujours purifié de nouveau ce qui avait distillé, de la maniére indiquée ci-dessus, après en avoir déterminé le point d'ébullition au moyen d'un petit thermomètre dont la colonne mercurielle se trouvait entièrement dans les vapeurs. Nous l'avons distillé ensuite dans le vide avant d'en déterminer le poids spécifique et d'en faire l'analyse.

Toutes les quatre amides sont des liquides incolores, d'une très faible odeur spéciale mais non caractéristique, que nous ne saurions décrire. Elles ne se solidifient pas dans un mélange de glace et de sel. Elles se mêlent à l'eau excepté l'éthylsulfondiéthylamide qui cependant s'y dissout aussi et à l'inverse elles peuvent dissoudre l'eau.

Voici maintenant les points d'ébullition, les poids spécifiques et les analyses.

Ethylsulfonméthylamide.

$C_2H_5 . SO_2 . Az . CH_3 . H.$

Point d'ébullition sous une pression réduite à 0° de 753.5 m.m. 276° C.

Poids spécifique à 15° C. 1.216.

0.2643 gr. fournirent 27.2 c.c. d'azote à 21°, sous une pression de 749 m.m. à 11°.

0.3163 gr. fournirent 0.2146 gr. H_2O et 0.3425 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	29.53	C	29.27
	7.54	H	7.32
	11.52	Az	11.38

Ethylsulfondiméthylamide.

$C_2H_5 . SO_2 . Az . (CH_3)_2.$

Point d'ébullition sous une pression réduite à 0° de 749.5 m.m. 240° C.

Poids spécifique à 15° C. 1.146.

0.2459 gr. fournirent 22.5 c.c. d'azote à 15°, sous une pression de 742.5 m.m. à 12°.

0.2749 gr. fournirent 0.2000 gr. H_2O et 0.3534 gr. CO_2.

0.3906 gr. fournirent 0.6791 gr. $BaSO_4$, selon la méthode de Carius à 300°.

Donc:	trouvé		calculé
	35.06	C	35.04
	8.09	H	8.03
	10.40	Az	10.22
	23.88	S	23.36

Ethylsulfonéthylamide.

$C_2H_5 . SO_2 . Az . C_2H_5 . H.$

Point d'ébullition sous une pression réduite à 0° de 769.5 m.m. 272—273° C.

Poids spécifique à 15° C. 1.154.

0.3982 gr. fournirent 34.7 c.c. d'azote à 16°, sous une pression de 772.9 m.m. à 11°.

0.2350 gr. fournirent 0.1774 gr. H_2O et 0.3059 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	35.10	C	35.04
	8.38	H	8.03
	10.31	Az	10.22
	23.89	S	23.36

Ethylsulfondiéthylamide.

$C_2H_5 . SO_2 . Az(C_2H_5)_2$.

Point d'ébullition sous une pression réduite à 0° de 770.7 m.m. 254° C.

Poids spécfique à 15° C. 1.08.

0.2692 gr. fournirent 20.7 c.c. d'azote à 15° sous une pression réduite à 0° de 750 m.m.

0.2367 gr. fournirent 0.2006 gr. H_2O et 0.3792 gr. CO_2.

Donc:	trouvé		calculé
	43.70	C	43.63
	9.42	H	9.09
	8.88	Az	8.48

L'éthylsulfonméthylamide fut versée goutte à goutte et en agitant dans environ cinq fois son poids d'acide azotique non absolu, d'un poids spécifique d'environ 1.5 à 15°. L'amide s'y dissout avec dégagement de chaleur mais sans aucun indice d'oxydation. La solution fut versée dans environ dix fois son volume d'eau; il se précipita une substance liquide incolore, pluslourde que l'eau. L'acide azotique fut neutralisé par du carbonate de sodium et le liquide épuisé par l'éther; la solution éthérique filtrée et évaporée laissa un résidu liquide, incolore qui fut séché dans le vide sur l'acide sulfurique et analysé.

0.1806 gr. fournirent 26.8 c.c. d'azote à 20° sous une pression de 771.3 m.m. à 12°.

0.2323 gr. fournirent 0.1020 gr. H_2O et 0.1865 gr. CO_2.

Ce corps est donc l'éthylsulfonméthylnitramide $C_2H_5 . SO_2 . Az . CH_3AzO_2$.

trouvé		calculé
21.89	C	21.43
4.88	H	4.76
16.95	Az	16.67

Cette nitramide ne se laisse pas distiller; elle se décompose avec dégagement de chaleur se terminant par une déflagration lorsqu'on la chauffe au dessus de 100°. Elle se dissout très peu dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante et distille sans décomposition appréciable avec les vapeurs d'eau. Placée dans la glace elle se solidifie à l'état cristallisé; le point de fusion se trouve à 11° C.

La quantité obtenue fut presque celle que le calcul exige.

L'éthylsulfondiméthylamide fut dissoute dans le même acide azotique. Il se dégagea de la chaleur mais sans trace d'oxydation. La solution fut versée dans l'eau, saturée par du carbonate de sodium et épuisée à différentes reprises par l'éther qui laissa après une distillation ménagée une quantité relativement très grande de nitrodiméthylamine, qui fut reconnue à son point de fusion et à ses autres propriétés déjà souvent décrites. Du reste nous avons fait un dosage d'azote du corps purifié par distillation, dont voici le résultat:

0.1563 gr. fournirent 42.7 c.c. d'azote à 14° sous une pression de 742 m.m. à 12°.

Donc: trouvé 31.29 calculé 31.11 % d'azote.

L'éthylsulfonéthylamide fut traitée de la même manière avec l'acide azotique. Il y avait dégagement de chaleur mais pas d'oxydation. La solution fut versée dans l'eau; il se sépara un corps huileux, incolore, lourd qui après saturation de l'acide azotique fut extrait par l'éther. L'éther fut évaporé et le résidu encore liquide fut placé dans un mélange

réfrigérant où il se solidifia bientôt. Après avoir été comprimé dans du papier buvard il fut redissous dans l'éther, évaporé, solidifié et comprimé de nouveau dans du papier. Après avoir réitéré cette opération trois à quatre fois le point de fusion ne changea plus et fut trouvé de 19°—20°; le point de solidification se trouve de 15 à 16°. L'analyse élémentaire donna le résultat suivant:

0.2008 gr. fournirent 28.4 c.c. d'azote à 21° sous une pression réduite à 0° de 754.5 m.m.

0.2948 gr. fournirent 0.1513 gr. H_2O et 0.2880 gr. CO_2.

Ce corps est donc l'éthylsulfonéthylnitramide $C_2H_5 . SO_2AzC_2H_5 . AzO_2$.

trouvé		calculé
26.64	C	26.33
5.71	H	5.49
15.98	Az	15.38

Cette nitramide est cristallisée, elle se dissout peu dans l'eau froide plus dans l'eau chaude; avec les vapeurs d'eau elle distille sans décomposition appréciable.

L'éthylsulfondiéthylamide donne lieu à un fort dégagement de chaleur et à une vive oxydation lorsqu'on la verse avec précaution dans l'acide azotique, qu'il faut refroidir. Le principal produit de la réaction, qui en fut retiré comme dans les cas précédents, est l'éthylsulfonéthylnitramide, ayant le même aspect et le même point de fusion que celle qui a été obtenue dans le cas précédent.

L'action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique est donc absolument analogue à l'action sur les dérivés correspondants de l'acide phénylsulfonique.

Leide, Décembre 1886.

L'action de l'acide azotique sur les acides bibasiques (Suite).

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

La réaction susdite qui fournit un excellent moyen pour reconnaître les acides bibasiques contenant le groupement $CH.(CO_2H)_2$ a été décrite dans ce Recueil, T. IV, p. 393. Depuis M. le Dr. W. H. PERKIN JR. de Münich a eu la bonté de m'envoyer des échantillons des acides mono- et dibenzylmalonique, ce dont je le remercie ouvertement.

Avec ces acides aussi s'est vérifiée la règle que l'acide malonique monosubstitué est attaqué immédiatement par l'acide azotique à la température ordinaire en donnant deux molécules d'acide carbonique, tandis que l'acide malonique disubstitué n'en fournit pas une seule trace. La seule réaction qui ait lieu ici, c'est que l'acide donne un dérivé nitré.

0.1188 gr. de l'acide monobenzylmalonique ont dégagé 28.2 cc. de CO_2 à 9°.3 et sous une pression de 771 mm. à 3° donc 27.65 cc. à 0° et 760 mm. tandis que la théorie exige 27.26 cc.

Il faut que j'ajoute maintenant qu'au lieu de l'acide azotique réel ou absolu on peut aussi se servir d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Déjà dans la communication citée ci-dessus j'annonçais une entreprise d'expériences pour éclaircir toute la réaction, car la production de l'acide carbonique n'en forme qu'une partie. Je vais maintenant décrire une de ces expériences

faite pendant l'hiver dernier. Vers la fin de novembre 1885 je versais une assez grande quantité d'acide azotique (réel) dans un ballon fermé d'un bouchon en verre et muni d'un tube abducteur qui plongeait dans un flacon laveur avec de l'acide sulfurique. Le ballon fut entouré d'eau et le tout bien enveloppé de papier noir pour éviter une décomposition de l'acide par la lumière. De temps en temps j'ajoutais deux décigrammes d'acide méthylmalonique en agitant fortement pour accélérer autant que possible la dissolution, et éviter ainsi un échauffement local. J'attendais au moins deux heures avant d'ajouter une nouvelle quantité. J'ai continué ainsi jusque vers la moitié de janvier 1886; j'avais employé alors environ une cinquantaine de grammes de l'acide méthylmalonique, c'est à dire environ un gramme par jour.

La solution acide fut versée dans l'eau et incomplètement saturée par du carbonate de sodium. Le liquide encore très acide fut agité d'abord avec du chloroforme (*a*) puis distillé. Ce qui passait au commencement (*b*) était coloré en jaune et très acide; lorsque cette coloration n'était plus que très faible je changeais le récipient et je continuais la distillation jusqu'à ce que la solution (*c*) commencât à séparer des sels. Cette seconde partie distillée fut saturée par de l'ammoniaque qui la colorait en jaune et précipitée complètement par l'azotate d'argent; le précipité était blanc.

On filtra et l'on exprima le précipité entre du papier buvard; puis on le traita avec une quantité d'eau bouillante ne suffisant pas à le dissoudre. La solution filtrée déposa immédiatement des aiguilles d'un sel d'argent. Le résidu non dissous fut séché, ainsi que les aiguilles après avoir été séparées de leur eau mère. Puis ces deux sels d'argent furent soumis à un dosage d'argent, dont voici les chiffres

0.6964 gr. du résidu	donnèrent	0.4486 gr. d'Ag	donc	64.41%
0.7040 gr. des aiguilles	„	0.4552 „	„	„ 64.65%

Il en résulte que tous les deux ne sont autre chose que de l'acétate d'argent, qui exige 64.66% d'Ag; d'ailleurs les

réactions ordinaires des acétates et de l'acide acétique furent facilement obtenues.

Le liquide jaune (*b*), qui dans la distillation avait passé le premier, fut saturé par du carbonate de barium, puis distillé. Il passa alors un liquide aqueux, incolore, faiblement acide entraînant une petite quantité d'un corps solide, blanc, d'une odeur particulière, désagréable m'occasionnant un mal de tête caractéristique. Ce corps est très volatil à l'air et fondait à environ 50°. L'eau faiblement acide séparée de ce corps par filtration, prit une coloration jaune par l'ammoniaque et les alcalis et ne donna qu'un léger trouble avec l'azotate d'argent. Le sel de barium contint beaucoup d'acétate, de l'azotite et de l'azotate et en outre un sel jaune que je n'ai pu séparer complètement, ni par cristallisations répétées dans l'eau, ni dans l'alcool qui cependant le dissout mieux; en y ajoutant un acide, même de l'acide acétique dilué, il se sépare un corps liquide jaunâtre mais en même temps il se dégage des gaz; je n'ai pas réussi à isoler ce corps ni par distillation ni par extraction avec de l'éther c'est lui qui donne les sels jaunes avec les alcalis.

Le chloroforme (*a*), avec lequel j'avais agité la solution acide, fut distillé avec précaution et laissa un résidu peu coloré qui se solidifia presqu'entièrement à l'état cristallisé par le refroidissement. Il fut comprimé entre du papier buvard, après cela son point de fusion fut trouvé à environ 53°. Il est très peu soluble dans l'eau et cette eau se colore en jaune par les alcalis. Il est très volatil à l'air, et se volatilise facilement avec les vapeurs d'eau, de même avec celles du chloroforme; son odeur causait l'effet dont j'ai déjà parlé, c'est donc bien le même corps dont il a été question plus haut et qui n'était pas complètement extrait de la solution acide par le chloroforme. N'ayant que très peu de matière, qui cependant semblait être déjà assez pure, je l'ai soumise à l'analyse élémentaire, sans purification ultérieure. J'ai trouvé 14.9 % de carbone 2.8 % d'hydrogène et 24.8 % d'azote; chiffres se rapprochant assez de ceux qu'exi-

gerait une trinitroéthane, à savoir 14.5 C. 1.8 H 25.4 Az.

Cependant le corps n'était pas encore complètement pur; car l'ayant dissout dans l'essence de pétrole bouillant, dans lequel il est très soluble à chaud mais peu à froid, il se déposa en de petits cristaux très brillants, dont le point de fusion qui fut trouvé entre 55 et 56°, s'était un peu élevé par la recristallisation. Je n'ai pas jugé nécessaire de sacrifier la minime quantité qui me restait pour une nouvelle analyse. Les différences entre les chiffres trouvés et calculés pour une trinitroéthane s'expliquent par une trace d'impureté, peut être du chloroforme, adhérent, puis qu'il est difficile de le débarrasser complètement de son dissolvant à cause de sa grande volatilité, surtout quand on n'en a qu'une très petite quantité. On en perd beaucoup dans la séparation à cause de sa volatilité, car même avec les vapeurs d'essence de pétrole bouillant au dessous de 30° il en passe une quantité notable, d'autant plus avec celles du chloroforme. En abandonnant le chloroforme distillé dans un flacon ouvert, de sorte qu'il se volatilisa très lentement à la température ordinaire, j'ai obtenu un faible résidu cristallisé ayant les propriétés du corps décrit. Dans un flacon ouvert plein d'eau j'ai pu garder un petit morceau depuis le mois de février; même quelques gouttes d'une solution chloroformique gardées sous l'eau dans un flacon ouvert ont perdu le chloroforme et le corps solide est resté sous l'eau. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré je n'ai pas observé de vapeurs rouges, mais le corps se sublimait contre la paroi du tube au dessus de l'acide.

Malgré le résultat moins exact de l'analyse je crois qu'on peut considérer ce corps comme la trinitroéthane $CH_3 . C(AzO_2)_3$.

Donc l'action de l'acide azotique sur l'acide isosuccinique [1])

1) L'acide isosuccinique employé, était préparé avec l'acide malonique et contenait toujours, même après plusieurs cristallisations, de l'acide diméthylmalonique que j'ai retrouvé intact dans le résidu de la distillation (*e*) en l'épuisant par l'éther, qui après évaporation laissa l'acide pur.

donne lieu à la production d'acide carbonique (2 moléc), d'acide acétique, et de trinitroéthane comme produit accessoire.

J'ai encore fait beaucoup d'expériences pour trouver la marche de la réaction; j'en indiquerai quelques-unes très sommairement.

Si l'on ajoute de l'acide isosuccinique à de l'acide azotique non absolu de 1.5 p.c. et si l'on ne refroidit pas on voit se produire après quelques instants une coloration verte, l'acide s'échauffe et se décolore avec dégagement de gaz que je n'ai pas examinés.

En ajoutant à de l'acide azotique absolu, refroidi, une quantité trop grande en une fois, p. e. plus de deux décigrammes, on voit aussi cette coloration verte après que le dégagement d'acide carbonique ait commencé; elle disparaît entièrement dans l'espace d'une à deux heures et l'acide est coloré en jaune.

Si l'on ajoute beaucoup d'acide isosuccinique, en petites quantités à la fois, de sorte qu'on a introduit après quelque temps p. e. une partie d'acide isosuccinique sur trois parties d'acide azotique absolu, l'acide est aussi fortement coloré en jaune et dégage des vapeurs rouges quand on le verse dans l'eau.

Cependant l'acide carbonique qui se dégage ne contient pas d'oxyde d'azote ni de l'azote en quantité appréciable; seulement les quelques centimètres cubes d'air qu'on fait entrer nécessairement en ouvrant et en refermant l'appareil, pour l'introduction de l'acide isosuccinique, se retrouvent après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse.

Avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique j'ai pu constater que le dégagement d'acide carbonique commence par toute la masse, avant que le liquide se colore. C'est pour cela que je crois que la réaction commence avec la nitration de l'acide isosuccinique; peut être que l'acide nitroisosuccinique n'est pas stable et se scinde immédiatement en acide carbonique et acide α nitropropionique ou en

mononitroéthane, qui donne plus tard lieu à la formation de l'acide acétique; ou bien il se forme d'abord de la trinitroéthane et de l'acide carbonique, et l'acide acétique se produit par une décomposition de la trinitroéthane.

Les expériences faites pour rechercher la mononitroéthane n'ont jamais donné de résultat. Si c'est la trinitroéthane qui se forme en premier lieu, trois molécules d'acide azotique sont nécessaires pour la réaction.

L'acide isosuccinique n'étant pas attaqué par l'acide sulfurique à la température ordinaire je l'ai dissous dans une grande quantité d'acide sulfurique, puis j'y ai ajouté goutte à goutte un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Déjà l'addition de la première goutte produit un dégagement d'acide carbonique, mais après avoir ajouté une quantité d'acide azotique correspondant à un peu plus qu'une molécule sur une molécule de l'acide isosuccinique il paraît que le dégagement cesse, ou du moins se ralentit énormément. Le liquide cependant contient de l'acide azoteux et de l'acide acétique. La quantité de trinitroéthane qui s'était formée était si petite que je n'ai pu l'isoler, cependant l'effet de son odeur sur mon organisme indiquait sa présence.

Dans ce cas elle ne peut pas être détruite par un excès d'acide azotique, et l'acide sulfurique, ainsi que je l'ai indiqué plus haut, ne l'attaque pas.

Ce qui me paraît résulter de ces expériences c'est que: bien que l'action semble commencer par une nitration de l'acide isosuccinique, ce n'est pourtant pas la trinitroéthane qui se forme d'abord; elle doit être le produit d'une réaction secondaire.

J'ai essayé d'obtenir la trinitroéthane en laissant la mononitroéthane en contact avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique à la température ordinaire pendant longtemps; mais, quoique l'odeur en indiquât la présence, la quantité, qui s'était formée avec cinq grammes de mononitroéthane, était si petite que je n'ai pas réussi à l'isoler.

En relisant un des mémoires de M. TER MEER [1]) je vis qu'il a observé aussi un corps cristallisé, blanc, volatil, qu'il croit être la trinitroéthane.

Ce corps avait été obtenu en petite quantité en chauffant la dinitroéthane en tube clos de 130° à 150° avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique; à 103° aucune réaction n'a lieu dit-il. Il n'a pas analysé cette substance.

Pour mettre hors de doute que le corps que j'ai obtenu est bien la trinitroéthane, j'ai tâché de l'obtenir par synthèse, en partant de la monobromodinitroéthane, mais ce corps semble ne pas réagir sur l'azotite d'argent pas plus que sur l'azotite de sodium. Je l'ai toujours retrouvé intact. Chauffé en tube clos avec l'azotite d'argent au bain-marie le tube a fait explosion.

Puisque les vrais homologues de l'acide isosuccinique sont attaqués de la même manière que lui par l'acide azotique, j'ai encore fait des expériences avec l'acide amylmalonique, espérant que l'hydrocarbure nitré qui pourrait se former dans ce cas serait moins volatil que la trinitroéthane et par conséquent plus facile à séparer. Mais ici j'ai rencontré une autre difficulté, consistant en ce que l'acide monobasique qui se forme en même temps est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans le chloroforme.

J'ai ajouté par petites quantités à la fois de l'acide amylmalonique à l'acide azotique réel refroidi et en attendant chaque fois jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique eût cessé avant d'ajouter une nouvelle quantité. En versant enfin la solution dans l'eau il se sépara un liquide oléagineux avec une odeur très piquante et très désagréable rappelant en même temps celle de l'acide valérianique. Ici encore je n'ai pas complètement neutralisé la solution par

---

1) Annal. d. Chem. **181.** p. 18.

du carbonate de sodium, craignant que l'hydrocarbure nitré serait attaqué par les alcalis.

J'ai épuisé la liqueur avec du chloroforme qui après avoir été distillé au bain-marie laissa un résidu liquide que j'ai traité avec de l'essence de pétrole qui dissout aisément l'acide. J'ai obtenu de cette façon une trace d'un corps cristallisé d'une odeur horrible.

La solution épuisée par le chloroforme fut additionnée d'acide sulfurique dilué ce qui détermina la séparation d'une couche huileuse. En distillant le tout il passa avec les vapeurs d'eau un acide liquide peu soluble dans l'eau, d'une faible odeur valérianique. Je l'ai saturé par de l'ammoniaque et précipité par de l'azotate d'argent. Le précipité blanc fut recueilli sur un filtre et séché. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante; traité avec une grande quantité de ce dissolvant j'en ai enfin obtenu un peu à l'état cristallisé, dans lequel, ainsi que dans le résidu et dans le précipité primitif, j'ai dosé l'argent.

Voici les résultats:

Sel cristallisé, 0.2272 gr. donnèrent 0.1106 gr. d'argent donc 48.68 %.

Résidu, 0.3280 gr. donnèrent 0.1591 gr. d'argent, donc 48.47 %.

Précipité primitif, 0.7812 gr. donnèrent 0.3842 gr. d'argent, donc 48.80 %.

C'est donc le sel d'argent d'un acide hexylique qui exige 48.43 % d'Ag.

La quantité obtenue était si grande, que celle de l'hydrocarbure nitré qui s'est formé ne peut avoir été qu'excessivement petite.

Dans ce cas aussi l'action de l'acide azotique consiste principalement dans la production d'un acide monobasique contenant deux atomes de carbone de moins que l'acide bibasique employé, avec dégagement de deux molécules d'acide carbonique.

Je tâcherai de préparer l'acide isosuccinique nitré d'une autre manière afin d'étudier comment il se comporte avec l'acide azotique. En outre je tâcherai de préparer aussi l'acide α nitropropionique pour l'étudier en même temps; car il est possible que d'abord se forme l'acide nitroisosuccinique, puis l'acide α nitropropionique. Ce qui cependant me paraît le plus probable c'est qu'aucun de ces deux acides ne peut exister à la température ordinaire.

Leide, Décembre 1886.

Sur l'hydrastine.

PAR J. F. EIJKMAN.

Dans le numéro 15 des „Berichte" de Berlin se trouve une communication intéressante de MM. FREUND et WILL sur quelques principes de l'Hydrastis canadensis, qui est cause que je publie aujourd'hui les résultats de quelques recherches que j'ai faites au Japon il y a longtemps.

Il y a déjà plusieurs années que, m'occupant d'analyser la chélidonine, mon attention se porta vers l'hydrastine par l'accord de la composition centésimale et des points de fusion de l'hydrastine et de la chélidonine anhydre. Peu après M. le prof. LLOYD m'envoya un échantillon d'alcaloïde, retiré par lui d'une Papavéracée d'Amérique Stylophorum diphyllum, afin de l'examiner, en me promettant une partie de l'hydrastine la plus pure qu'il eut obtenue de 1000 kilogr. de la racine d'hydrastis. En attendant je fis, en commun avec M. TAKAHASHI, quelques analyses provisoires d'un échantillon que j'avais de l'alcaloïde, sous forme d'une poudre cristalline, blanche comme la neige.

Voici les résultats:

					moyenne.	calc. $C_{21}H_{21}AzO_6$.
C	65.6	65.4	65.7	65.7	65.6	65.8
H	5.5	5.4	5.6	5.4	5.5	5.48

Ces chiffres, différant considérablement avec ceux qu'avait trouvés M. Mahla pour l'hydrastine, conduisaient à une formule représentant un homologue inférieur de la formule de M. Mahla $C_{22}H_{23}AzO_6$.

M. Mahla avait trouvé:

			calc. $C_{22}H_{23}AzO_6$.
C	66.69	66.38	66.5
H	6.01	5.69	5.8

Je précipitai ensuite avec du chlorure platinique la solution chlorhydrique de l'alcaloïde en trois fractions; celles-ci donnèrent après dessèchement entre 100° et 110°:

	calc. $C_{21}H_{21}AzO_6$.	calc. $C_{22}H_{23}AzO_6$.
(1) 16.67 % de platine		
(2) 16.63 „	16.6	16.2
(3) 16.57 „		

L'analyse du chloroplatinate (2) fournit:

		calc. $C_{21}H_{21}AzO_6$.	calc. $C_{22}H_{23}AzO_6$.
C	42.44	42.7	43.8
H	3.75	3.56	3.8

Ces chiffres concordent exactement avec la formule $C_{21}H_{21}AzO_6$.

M. Mahla au contraire trouva la teneur en platine du chloroplatinate 16.2 % juste la quantité théorique pour $C_{22}H_{23}AzO_6$.

Peu après M. le prof. Lloyd me fit parvenir une quantité d'hydrastine en très beaux cristaux et il me communiqua en même temps que M. le prof. Power publierait sous peu ses recherches sur cet alcaloïde. J'abandonnais alors l'examen ultérieur; seulement je croyais utile de faire encore une analyse élémentaire de contrôle.

0.3532 gr. d'hydrastine séchée à 110° fournirent 0.8486 gr. CO_2 et 0.1743 gr. H_2O.

trouvé.		calc. $C_{21}H_{21}AzO_6$.
65.81	C	65.8
5.483	H	5.48

Ces chiffres, concordant exactement avec ceux du calcul, s'accordent de même avec ceux qui avaient été obtenus précédemment.

En chauffant l'hydrastine en tubes scellés avec des quantités égales d'iodure d'éthyle et d'alcool absolu au bain-marie, il se sépara des cristaux blancs, solubles dans l'alcool et l'eau. En précipitant la solution aqueuse de ces cristaux par la potasse et en recristallisant ce précipité par l'alcool j'obtins de beaux prismes d'une faible couleur jaune-citron, contenant 67.1 % de C et 5.8 % d'H.; à un point de fusion de 124° (non corr.).

A la fin d'août 1884, parut le mémoire de M. Power [1]), qui confirma la formule de M. Mahla. Il est vrai que M. Power n'a fait qu'une analyse mais le chiffre qu'il trouva pour le carbone est exactement celui que M. Mahla avait trouvé dans sa première analyse à savoir: 66.69 % tandis que celui qu'il a trouvé pour l'hydrogène 5.61 % s'accorde mieux avec la seconde analyse de M. Mahla. M. Power confirma d'ailleurs la teneur en platine du chloroplatinate que M. Mahla avait trouvée, et analysa encore le sulfate et le chloraurate; mais les chiffres obtenus s'accordent aussi bien avec la formule $C_{21}H_{21}AzO_6$ qu'avec $C_{22}H_{23}AzO_6$.

	trouvé	calc. $C_{21}H_{21}AzO_6$	calc. $C_{22}H_{23}AzO_6$.
H_2SO_4 dans le sulfate	11.54	11.34	10.98
Au dans le chloraurate	16.92	17.18	16.78

M. Power décrit aussi la formation d'une éthylhydrastine par chauffage avec la double quantité d'iodure d'éthyle et

1) Ce travail n'est pas cité par MM. Freund et Will.

trouve 183° comme point de fusion de l'iodhydrate. Par fusion avec la potasse il trouva de l'acide formique et un acide ressemblant à l'acide protocatéchique; l'action de l'hydrogène naissant lui fournit une tétrahydrohydrastine (point de fusion 131°); enfin il trouva pour la solubilité de l'hydrastine à 15° dans le chloroforme 1 : 1.75, dans la benzine 1 : 15.7, dans l'éther 1 : 83.5, dans l'alcool 1 : 120.3.

Par l'intermédiaire amical de M. le prof. Lloyd j'ai communiqué mes résultats à M. le prof. Power et bientôt après je reçus une lettre dans laquelle il m'exprima son regret de ne pas avoir pour le moment l'occasion de faire de nouvelles analyses et m'abandonna volontiers l'examen ultérieur de l'hydrastine. Malheureusement je n'ai pu trouver l'occasion de m'occuper de cet alcaloïde jusqu'à ce que le travail de MM. Freund et Will y fixât de nouveau mon attention.

Ces chimistes trouvèrent pour la composition centésimale de l'hydrastine encore des chiffres (66.27 % C et 6.01 % H) qui, comme ils le disent, semblent confirmer les analyses de M. Mahla; par conséquent mes analyses sont en plein désaccord avec celles de tous les autres chimistes qui se sont occupés de cette substance. Puisque j'avais analysé deux produits différents avec le même résultat et que M. Power et moi nous avions analysé la même hydrastine de M. Lloyd, mais avec des résultats différents, on ne pouvait attribuer les écarts à une impureté de l'alcaloïde; la seule explication qu'on pourrait trouver serait que toutes mes analyses aient été entachées d'une faute commune et de même grandeur. Pour éliminer tout doute à cet égard j'ai prié M. le prof. Franchimont de faire analyser dans son laboratoire, l'hydrastine qui me restait encore de M. Lloyd, ce qui a été fait par M. Klobbie, qui a trouvé:

C	65.61	65.43
H	5.63	5.52
Az	3.75	

Ces chiffres comme on le voit s'accordent exactement avec les miens et il n'y a plus de doute sur la formule $C_{21}H_{21}AzO_6$ de l'hydrastine que j'ai eue entre les mains.

J'ai ensuite déterminé le pouvoir rotatoire spécifique de mon hydrastine afin de le comparer avec les données de M. Power et de MM. Freund et Will. M. Power dit dans son mémoire: „10 parts of the alcaloïd dissolved in 97 parts of chloroform deviate the polarised ray in sodiumlight with a column of 100 m.m. — 17°, with a column of 50 m.m. — 8°.5." Malheureusement on ne peut déduire de ces données le chiffre exact de la rotation spécifique, puisque M. Power n'indique ni le poids spécifique ni le volume de la solution; en outre il est probable que ses chiffres se rapportent à des longueurs doubles c'est à dire à 200 et 100 au lieu de 100 et 50 m.m.

MM. Freund et Will donnent comme rotation spécifique de l'hydrastine dissoute dans le chloroforme

$$[\alpha]_D = -67°.8.$$

Cependant ils déduisent ce chiffre de leurs observations faites avec un saccharimètre de Scheibler et ils supposent donc que l'hydrastine a une dispersion égale à celle du quartz. J'ai examiné l'hydrastine de M. Lloyd non seulement dans un polarimètre de Laurent mais aussi dans un saccharimètre de Soleil et Duboscq que M. le prof. van 't Hoff a mis gracieusement à ma disposition.

1.521 gr. dissoutes dans le chloroforme jusqu'à un volume de 50 c.c. donnèrent dans un tube de 200 m.m. une rotation de — 3°.5, d'où on déduit par le calcul

$$[\alpha]_D = -57°.5.$$

Une autre solution à peu près deux fois plus forte donna dans le polarimètre de Laurent — 6°.3 et dans le saccharimètre de Soleil et Duboscq 33—34; une parfaite égalité de ton pour les deux demi-disques était très difficile à obtenir.

Pour une dispersion égale à celle du quartz on déduit de ces chiffres une rotation spécifique de

$$[\alpha]_D = \frac{33.5 \times 0.2167}{6.3} \times 57^{\circ}.5 = -66^{\circ}.3.$$

Ce chiffre s'accorde assez bien avec celui de MM. Freund et Will mais démontre en même temps que le saccharimètre donne une rotation trop forte.

Avec le peu d'hydrastine qui me restait j'ai encore essayé la décomposition par l'acide azotique, décrite par MM. Freund et Will et je puis pleinement confirmer leurs observations. Comme je n'avais plus que quelques grammes à ma disposition, j'ai, pour séparer l'acide opianique, épuisé à différentes reprises par l'éther, la solution d'abord neutralisée par la potasse et puis rendue faiblement acide avec l'acide sulfurique; puis j'en ai retiré de même par l'éther, la base nouvelle, après avoir rendu la solution très alcaline. L'acide avait une légère couleur jaune citron et après purification, le point de fusion de l'acide opianique. Le produit basique de la décomposition fut recristallisé plusieurs fois dans la benzine pour le débarrasser de produits accessoires résineux et amorphes. J'obtins ainsi environ 0.3 gr. bien cristallisés légèrement colorés en jaune qui ont servi à l'analyse.

0.2848 gr. séchés dans l'exsiccateur fournirent 0.1629 gr. H_2O et 0.6662 gr. CO_2.

Donc trouvé.		MM. Freund et Will.	
C	63.8	63.99	64.54
H	6.36	6.73	6.38
		6.92	

MM. Freund et Will ne déduisent pas de formule de leurs analyses, probablement parce que, partant de la formule $C_{22}H_{23}AzO_6$ et de l'analogie avec la narcotine, qu'ils ont observée, ils s'attendent à trouver un produit contenant douze atomes de carbone; du reste la teneur en platine du chloroplatinate qu'ils ont préparé ne semble pas s'accorder avec le résultat des analyses.

Si cependant $C_{21}H_{21}AzO_6$ est la véritable formule de l'hydrastine les analyses du produit de décomposition trouvent une assez simple explication, puisque nos chiffres pour le carbone et l'hydrogène, ainsi que celui qui a été trouvé par MM. Freund et Will pour l'azote, s'accordent exactement avec la formule $C_{11}H_{13}AzO_3$ qui exige C 63.77 %, H 6.28 % et Az 6.76 %. Alors la décomposition de l'hydrastine par l'acide nitrique peut être représentée par l'équation suivante:

$$C_{21}H_{21}AzO_6 + H_2O + O = C_{11}H_{13}AzO_3 + C_{10}H_{10}O_5.$$

Il va sans dire que mes expériences ne tranchent pas encore la question; mais elles donnent le droit de douter de l'exactitude de la formule de M. Mahla. Il serait possible que MM. Freund et Will, vu la concordance de leurs analyses avec celles de M. Mahla et de M. Power, ne fissent pas d'analyses nouvelles et alors ils pourraient trouver des difficultés inattendues dans leurs recherches sur la constitution de cette base; c'est à cause de cela que j'ai cru devoir publier mes résultats.

Zaandam, Décembre 1886.

Présence de l'acide cinnamique dans la famille des Ericacées.

PAR J. F. EIJKMAN.

Les feuilles d'Enkianthus Japonicus (jap. Dodan), plante d'ornement très commune dans les jardins japonais, furent extraites par l'eau; l'extrait, évaporé au bain-marie jusqu'à ce qu'il eût atteint une consistance sirupeuse, fut filtré et épuisé par le chloroforme. Cette solution laissa après distillation un résidu presque incolore, d'une odeur particulière, aromatique, qui se dissolvait presque complètement dans l'éther. La solution chloroformique de ce résidu fut agitée avec une solution de carbonate de potassium; la solution alcaline fut acidifiée par l'acide sulfurique faible et épuisée par l'éther. Le résidu laissé par l'éther après l'évaporation avait une forte réaction acide, il fut neutralisé par le carbonate de sodium, séché et traité par l'alcool. La masse blanche et cristallisée qui restait, fut dissoute dans l'eau, et cette solution précipitée par l'acide chlorhydrique. Le précipité fut recristallisé plusieurs fois. La matière formait des aiguilles incolores brillantes, ou des tablettes, qui présentaient le point de fusion de 133° et les autres propriétés de l'acide cinnamique. Une combustion confirma la composition.

0.3014 gr. de l'acide séchés à 140° fournirent 0.1453 gr. H_2O et 0.8062 gr. CO_2.

Donc:		trouvé.	calc. $C_9H_8O_2$.
	C	72.9	72.97
	H	5.36	5.4

La présence de l'acide cinnamique dans la famille des Ericacées est donc démontrée et ce fait paraît avoir quelque intérêt puis que jusqu'ici on ne l'avait pas trouvé dans cette famille.

Zaandam, Décembre 1886.

Sur l'Illicium religiosum [1].

PAR J. F. EIJKMAN.

Dans le Tome IV, p. 49 et suiv. de ce Recueil j'ai mentionné un acide particulier se trouvant dans les fruits de l'Illicium religiosum. J'ai encore rencontré cet acide, qui s'y trouve en quantité considérable, dans les fruits de *l'Illicium anisatum*, plante qui fournit la badiane officinale, où il est en quantité à peu près aussi forte.

Les analyses de l'acide conduisaient à la formule $C_7H_{10}O_5$ ou $C_{10}H_{14}O_7$ dont la première est la plus probable selon

---

1) Plusieurs parties de cette plante ont été analysées par M. TAKAKASHI et OYAMA.

	feuilles.	écorce.	capsule, séchée à l'air.	semence.	amande.	testa
eau.	64—79 %	53—56 %	13.6	9.4	8.1—8.8	12.4 %
cendres.	1.02 %	1.27	1.92	2.93—3.56	3.5—3.4	0.81 %

Par l'extraction successive avec l'essence de pétrole, le chloroforme etc. de la substance séche on obtint:

	feuilles.	écorce.	capsule.	semence.
extrait p. l'essence de pétrole.	5.73 %	2.01	0.8	11.7
„ „ le chloroforme.	1.71	0.726	0.276	0.51
„ „ l'éther.	1.72	0.18	0.21	0.06
„ „ l'alcool.	9.63	32.4	14.3	4.1
„ „ l'eau.	9.75	3.97	20.1	4.85

Les extraits alcooliques, éthériques et chloroformiques étaient cristallisés (acides protocatéchique et shikimique). L'extrait aqueux contenait beaucoup de pectine.

l'analyse du sel de calcium. Plustard je la trouvais confirmée par l'analyse du sel d'argent.

1.5075 gr. de sel d'argent séchés dans l'exsiccateur donnèrent 0.5728 gr. d'argent = 38 %; le calcul pour $C_7H_9AgO_5$ exige 38.4%.

La solution aqueuse saturée à 23° et évaporée avec précaution, donna pour la solubilité du sel d'argent dans l'eau 6.79 %; le titrage avec une solution de chlorure de sodium indiqua 6.78 %.

Les déterminations de la solubilité de l'acide lui-même dans l'alcool de 90 %, l'alcool absolu et l'éther donnèrent les résultats suivants:

à 21°, 29.3228 gr. d'une solution dans l'alcool de 90 % contenaient 1.7022 gr. de l'acide;

à 21°, 27.778 gr. d'une solution dans l'alcool absolu contenaient 0.5314 gr. de l'acide;

à 23°, 26.3979 gr. d'une solution dans l'alcool absolu contenaient 0.5821 gr. de l'acide;

à 21°, 26.6037 gr. d'une solution dans l'éther absolu contenaient 0.0032 gr. de l'acide;

à 23°, 24.7378 gr. d'une solution dans l'éther absolu contenaient 0.0038 gr. de l'acide;

ainsi la solubilité de l'acide dans

l'alcool	de 90 %	à 21°	= 5.8 %		
„	absolu	„ „	= 1.91 %	à 23°	= 2.25 %
l'éther	„	„ „	= 0.012 %	à 23°	= 0.015 %.

Donc l'acide ne se dissout presque pas dans l'éther absolu, assez bien dans l'alcool de 90 % et même beaucoup mieux que dans l'alcool absolu. Il est à peu près insoluble dans le chloroforme, la benzine et l'essence de pétrole.

Je n'ai pas déterminé exactement le poids spécifique de l'acide, mais il est d'environ 1.53.

Par la distillation sèche j'avais obtenu antérieurement de l'acide carbonique, de petites quantités d'un acide se colo-

rant par les sels ferriques comme l'acide protocatéchique, et en outre, une substance phénolique bouillant entre 180° et 190°. Afin de pouvoir examiner la dernière substance j'ai soumis à la distillation sèche une assez grande quantité du sel calcique de l'acide shikimique. J'obtins une quantité considéra ble d'un liquide aqueux, et une matière huileuse, brune à odeur goudronneuse, formant une couche sous l'eau.

Le liquide aqueux avait une faible réaction acide et contenait un peu d'un acide, se colorant en vert par le chlorure ferrique. Dans la distillation de la couche huileuse, la majeure partie passait jusqu'à 200° et se dissolvait dans la potasse caustique à un dixième près.

La solution alcaline fut épuisée par l'éther, puis acidifiée, ce qui sépara une couche huileuse brune, qui fut reprise par l'éther et soumise à une distillation fractionnée. Elle passa presqu'entièrement entre 182° et 187° et cristallisa en de longs cristaux ressemblant à ceux du phénol ordinaire. Avec le chlorure ferrique il se produisit une coloration bleuviolet, disparaissant par l'addition d'alcool. Le point de fusion des cristaux fut trouvé de 37 à 38°. (Le phénol ordinaire se fond à 42°, mais ce point s'abaisse de beaucoup par des traces d'eau).

0.4563 gr. donnèrent 0.2655 gr. H_2O et 1.2749 gr. CO_2.

Donc:	trouvé.		calculé pour C_6H_5OH.
	76.2	C	76.6
	6.47	H	6.4

Par la distillation sèche de l'acide il se forme donc principalement du phénol et de l'acide carbonique. Ce fait, ainsi que la production d'un acide ressemblant à l'acide protocatéchique, qui fut obtenu non seulement par la distillation sèche mais aussi par une fusion modérée avec de la potasse caustique, démontrent que l'acide shikimique est un corps aromatique dérivant très probablement de l'acide protocatéchique. Cette conclusion est corroborée par la présence même de l'acide protocatéchique dans *l'Illicium*, en même temps

que l'eugénol et le shikimol (safrol) qui appartiennent aussi aux dérivés 1, 2, 4.

A cause de la forte proportion d'hydrogène qu'il contient, l'acide appartient aux produits d'addition aromatiques $C_6H_2(H)_4(OH)^3CO_2H$ et montre un très simple rapport avec l'acide quinique $C_6H(H)_6(OH)^4CO_2H$.

Il est isomère de la quinide, l'anhydride de l'acide quinique de M. Hesse; il n'est pas identique avec ce corps ce que prouve assez le fait qu'il ne se transforme pas en acide quinique lorsqu'on en prépare des sels. Pour le démontrer j'ai séparé l'acide de son sel plombique par l'hydrogène sulfuré et je l'ai recristallisé par l'eau. Il avait encore le même point de fusion 184° (corrigé) et donna par la combustion 48.1 % C et 5.96 % H.

J'ai ensuite préparé l'acide en précipitant son sel d'ammonium par l'acétate de plomb et l'ammoniaque et en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré etc. L'acide obtenu se fondit encore à 184°.

La composition centésimale indique assez que l'acide shikimique n'est pas identique avec l'acide quinique. D'ailleurs l'acide quinique fond à 161°.6 (Hesse) et a un pouvoir rotatoire inférieur à celui de l'acide shikimique. M. Hesse a trouvé $[\alpha]_j = -43°.9$ pour l'acide quinique. Il produit un sel de calcium qui cristallise assez facilement, tandis que je n'ai jamais réussi dans aucune condition quelconque, à faire cristalliser le shikimate de calcium. Le poids spécifique de l'acide quinique est de 1.637 à 8°5, tandis que l'acide shikimique a un p. spéc. d'environ 1.53. J'ai encore observé que l'acide quinique, chauffé doucement avec de l'acide sulfuri- que ordinaire, produit une coloration bleu intense avec dé- gagement d'oxyde de carbone, tandis que l'acide shikimique ne produit qu'une coloration brune sans dégagement de gaz; seulement en chauffant fortement il y a dégagement de gaz et le liquide se noircit.

Autrefois j'avais déterminé la rotation spécifique avec le saccharimètre de Soleil et Duboscq et j'avais trouvé comme

moyenne de plusieurs déterminations $[\alpha]_D = -200°$. Ce nombre est calculé en supposant une dispersion égale à celle du quartz, c'est à cause de cela que je l'ai déterminé encore une fois avec le polarimètre de LAURENT.

1.9464 gr. dissous dans l'eau jusqu'à un volume de 100 c.c. donnèrent dans un tube de 200 m.m. une rotation de — 7°.

1.7756 gr. dissous jusqu'au même volume dans le même tube — 6°.35.

d'où on calcule en moyenne $[\alpha]_D = -179°.3$.

L'acide shikimique a une très faible aptitude à l'éthérification, ce qui se déduit déjà de ce que dans les cristallisations répétées par l'alcool absolu la formation d'un éther ne fut pas observée. En outre j'ai confirmé ce fait par des expériences spéciales.

4.72 gr. de l'acide furent dissous en 100 c.c. d'alcool absolu.

5 c.c. de cette solution exigeaient dans le titrage immédiat 6 c.c. d'eau de baryte.

5	c.c.	chauffés	pendant	2	heures	à	80°	exigeaient	6 c.c.
5	"	"	"	4	"	"	"	"	6 c.c.
5	"	"	"	18	"	"	"	"	6 c.c.

A la température d'ébullition de l'alcool il n'y a donc aucune formation d'éther.

0.252 gr. de l'acide chauffés avec 5 c.c. d'alcool absolu dans un autoclave à 100° pendant 2 heures exigeaient 6.46 c.c. d'eau de baryte, le calcul demande 6.41 c.c.

La même expérience fut continuée pendant 3 jours, chaque jour 10 heures et encore il fallait 6.4 c.c. d'eau de baryte.

A 100° par conséquent il n'y a aucune formation d'éther.

0.8214 gr. de l'acide furent chauffés avec 5 c.c. d'alcool absolu pendant une heure à 200°, ils avaient besoin de 20.4 c.c. d'eau de baryte, le calcul demande 20.9 c.c.

0.9432 gr. chauffés à 200° avec 5 c.c. d'alcool absolu pendant 9 heures exigeaient 5.4 c.c.; selon le calcul 24 c.c.

Donc à 200° une lente éthérification de l'acide a lieu

dans un excès d'alcool absolu. Cette faible aptitude à produire des éthers s'accorde avec la structure aromatique.

Avec une petite quantité d'acide quinique, qui était à ma disposition j'ai encore fait quelques expériences parallèles.

0.2586 gr. d'acide quinique chauffés pendant trois jours avec 5 c.c. d'alcool absolu à 100° avaient besoin de 4.7 c.c. d'eau de baryte; le calcul exige 5.96 c.c.

0.179 gr. chauffés à 200° avec 5 c.c. d'alcool absolu pendant trois heures avaient besoin de 0.3 c.c. d'eau de baryte; selon le calcul 4.1 c.c.

Il paraît donc que l'acide quinique s'éthérifie plus facilement que l'acide shikimique, quoiqu'il le fasse encore assez difficilement.

Pour terminer je donne encore l'observation que voici: le sel d'ammonium qui cristallise bien, ce que ne font pas la plupart des autres sels, produit par la distillation sèche un corps basique, donnant en solution acide, des précipités abondants avec les réactifs ordinaires des alcaloïdes comme l'iodure double de mercure et de potassium, l'iodure de potassium iodé, l'acide tannique etc.

Zaandam, Décembre 1886.

Sur quelques dérivés de l'isoquinoléine.

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

L'isoquinoléine, base de la formule C_9H_7Az, que nous avons isolée du goudron de houille, peut être envisagée d'après nos expériences [1]) comme une naphtaline, dans laquelle un groupe CH, qui se trouve dans la position β, est remplacé par Az.

Nous décrivons dans les pages suivantes quelques dérivés de cette base, que nous avons étudiés; qu'il nous soit permis de dire auparavant quelques mots sur la provenance de la base, qui nous a servie pour nos expériences.

La quinoléine du goudron de houille contient des quantités appréciables d'isoquinoléine. On peut s'en assurer en l'oxydant par du permanganate de potassium, comme nous l'avons décrit et en isolant l'acide phtalique formé [2]). En admettant que cet acide provient entièrement de l'isoquinoléine, ce qui nous semble probable, les échantillons de quinoléine de goudron de houille, que nous avions entre les

---

1) Ce Recueil IV, p. 125 et 285.

2) En traitant les acides formés par de l'éther, celui-ci dissout outre l'acide phtalique un corps très-peu soluble dans l'eau, qui contient de l'azote et qui peut être distillé sans décomposition. Il se dépose de l'alcool sous la forme d'aiguilles fondant de 200°—206°. Nous n'en avons obtenu que de petites quantités.

mains, contenaient au moins 10 % d'isoquinoléine. Nous n'avons réussi cependant qu'à isoler de petites quantités d'isoquinoléine de cette matière brute. Une quantité plus considérable de la base — quelques centaines de grammes — a été séparée d'une huile, que nous avions obtenue de M. Kahlbaum de Berlin sous le nom de „Bases pyridiques du goudron de houille." Nous avons soumis cette huile à un traitement presqu'identique à celui qui a été décrit dans notre premier mémoire sur ce sujet. Seulement on se servit de l'alcool absolu au lieu de l'alcool de 95 % pour isoler de cette huile les sulfates des bases quinoléiques.

Pour préparer une isoquinoléine absolument pure nous avons recristallisé son sulfate dans de l'alcool jusqu'à ce que le point de fusion ne changeât plus. Le sel fondait alors de 205° à 206$^1/_2$°. La base obtenue de ce sel se fondait de 22° à 23°. Elle bout à 240$^1/_2$° sous une pression barométrique de 763 m.m., le thermomètre étant entièrement plongé dans la vapeur. L'isoquinoléine donne des combinaisons cristallisées avec plusieurs sels, tels que le chlorure mercurique, l'azotate d'argent. Elle attire l'eau et probablement aussi l'acide carbonique de l'atmosphère.

Nous n'avons pu réussir à préparer une isoquinoléine bromée. Une fois nous avons opéré comme M. Lubavin [1]) l'a décrit pour la quinoléine. Nous avons placé sous une cloche, dans deux vases séparément, la base (1 part.) et le brome (2 part.). Une autre fois nous avons dissous ceux-ci

---

1) Annalen d. Chem. u. Pharm. **155**, p. 318. Notre mémoire était déjà rédigé, quand nous vîmes dans la „Chemiker Zeitung" du 12 décembre 1886, que M. Lubavin n'a pu obtenir une quinoléine tribromée de la quinoléine synthétique. Il attribue la formation du dérivé bromé à la présence de la tétrahydroquinoléine dans la quinoléine obtenue de la cinchonine, avec laquelle il travaillait autrefois.

(1 part. de base sur $1^1/_2$ part. de brome) dans du sulfure de carbone et nous avons mélangé les solutions. Dans les deux cas il se forme des produits d'addition solides, instables, qui exhalent une odeur de brome; il nous a été impossible d'en obtenir des dérivés bromés stables en quantité suffisante.

Nous profitons de cette occasion pour redresser une erreur, qui s'est glissée dans notre premier mémoire sur l'isoquinoléine. Quand on fait monter doucement la température, le point de fusion du chloroplatinate de cette base se trouve à 260° et non pas de 246°—248°. M. Gabriel [1]) trouve 260°—264° pour le point de fusion du chloroplatinate de l'isoquinoléine synthétique.

L'iodure de méthylisoquinoléylammonium se forme quand on mélange la base avec un excès d'iodure de méthyle à la température ambiante. On recristallise la masse solide quelques fois dans de l'alcool absolu. On obtient des aiguilles plates, de couleur jaune, dont le point de fusion se trouve de 158°—161°. Pour l'analyse le sel fut séché sur de l'acide sulfurique.

I. 0.351 grm. donnèrent 0.5767 grm. CO_2 et 0.1251 grm. H_2O.

II. 0.4108 grm. donnèrent $17^1/_8$ c.c. d'azote à 8° et sous une pression de 765 m.m.

III. 0.513 grm. donnèrent 0.440 grm. AgI.

Calculé pour $C_9H_7Az.CH_3I$.		Trouvé. I.	II.	III.
C	44.4	44.8	—	—
H	3.7	4.—	—	—
Az	5.2	—	5.1	—
I	46.8	—	—	46.3

On prépare l'iodure d'éthylisoquinoléylammonium en mélangeant l'isoquinoléine et l'iodure d'éthyle. La masse se fige bientôt à la température ordinaire. On recristallise plusieurs fois le produit obtenu dans de l'alcool absolu. On

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **19**, p. 2362.

obtient de petites tablettes jaunes, qui se fondent de 148°—151°, en se colorant tant soit peu en rouge. M. Gabriel [1]), qui a préparé le même dérivé d'une isoquinoléine synthétique, a trouvé le point de fusion 147°—148°. L'iodure paraît se décomposer quand on le recristallise dans de l'acide acétique cristallisable. Sa composition correspond à la formule $C_9H_7Az . C_2H_5I$.

I. 0.5028 grm. séchés sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.8538 grm. CO_2 et 0.2122 grm. H_2O.

II. 0.5507 grm. donnèrent 23 c.c. d'azote à 12° et sous une pression de 757 m.m.

III. 0.5119 grm. donnèrent 0.4206 grm. AgI.

Calculé pour $C_9H_7Az . C_2H_5I$.		Trouvé. I.	II.	III.
C	46.4	46.3	—	—
H	4.2	4.7	—	—
Az	4.9	—	4.9	—
I	44.5	—	—	44.4

L'iodure d'éthylisoquinoléylammonium ne forme pas de cyanines [2]) avec l'iodure d'amyllépidylammonium ou avec l'iodure d'éthylquinaldylammonium, sous l'influence de la potasse caustique.

Nous avons préparé un acide sulfoisoquinoléique en chauffant au bain-marie, dans des tubes scellés, 1 partie d'isoquinoléine avec 2 parties d'acide sulfurique fumant pendant environ 30 heures. Après avoir ajouté de l'eau on neutralise le liquide par du carbonate de baryum; la solution filtrée contient deux sels de baryum, dont l'un seulement a été isolé à l'état pur et analysé. Ce sel est facilement soluble dans l'eau chaude; il cristallise par le refroidissement en aiguilles. L'autre se dépose en forme de poudre beaucoup moins soluble dans l'eau. Quand donc on recristallise dans un peu d'eau tiède le mélange des deux sels, — comme

1) Mémoire cité.

2) Ce Recueil, II, p. 317, III, p. 337.

on l'obtient en évaporant la solution susdite — les aiguilles se dissolvent presque seules et se déposent de nouveau par le refroidissement. Une nouvelle cristallisation donne généralement un produit pur. L'analyse conduit à la formule $(C_9H_6Az.SO_3)_2Ba + 9\,H_2O$ pour le sel séché à l'air. Il perd 7 molécules d'eau sur de l'acide sulfurique; les deux dernières molécules ne sont expulsées totalement que vers 200°.

I. 0.6369 grm. séchés à l'air perdirent sur de l'acide sulfurique 0.1127 grm., en chauffant à 230° encore 0.0312 grm. d'eau.

II. 0.5322 gr. séchés à l'air perdirent sur de l'acide sulfurique 0.0935 gr. en chauffant à 210° encore 0.027 gr. d'eau.

Calculé pour $(C_9H_6Az.SO_3)_2Ba + 9\,H_2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$7\,H_2O = 17.6$	17.7	17.6
$2\,H_2O = 6.1$	6.—	6.2

I. 0.493 grm. du sel anhydre donnèrent 0.2067 grm. $BaSO_4$. (Le sel fut décomposé en le chauffant).

II. 0.3998 grm. donnèrent 0.1679 grm. $BaSO_4$. (Le sel fut traité avec de l'acide azotique suivant Carius dans un tube scellé. L'acide azotique fut éloigné en évaporant le contenu du tube à plusieurs reprises avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique).

Calculé pour $(C_9H_6Az.SO_3)_2Ba$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$Ba = 24.8$	24.6	24.7

Les analyses se rapportent à des sels de deux préparations.

L'isoquinoléine peut fixer quatre atomes d'hydrogène comme la quinoléine. On peut préparer la nouvelle base suivant le procédé recommandé par M.M. Hoffmann et Koenigs [1]) dans

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **16**, p. 727.

leur mémoire sur la tétrahydroquinoléine. Ces savants dissolvent 1 part. de base dans 30 part. d'acide chlorhydrique concentré; ils chauffent au bain-marie en ajoutant peu à peu 3 à $3^1/_2$ part. d'étain granulé. On obtient un rendement un peu plus grand en chauffant doucement 1 part. d'isoquinoléine avec $3^1/_2$ part. d'étain et 12 part. d'acide chlorhydrique très-concentré jusqu'à ce que tout le métal soit dissout. Après avoir ajouté un excès de potasse on dirige un courant de vapeur d'eau surchauffée à travers le liquide, tant que l'eau distillée réduit sensiblement une solution d'azotate d'argent. Un mélange d'isoquinoléine et de tétrahydroisoquinoléine passe avec l'eau; le résidu dans la cornue contient de petites quantités d'un produit organique en apparence amorphe, que nous n'avons pas étudié. Ce produit représente probablement une dihydroisoquinoléine, correspondant à la dihydroquinoléine, qui se forme en petite quantité quand on soumet la quinoléine à l'action du même mélange réducteur [1]).

On isole la tétrahydroisoquinoléine sous la forme du chlorhydrate. On ajoute au liquide distillé, dont nous venons de parler, un excès d'acide chlorhydrique et on l'évapore. Le résidu complètement sec est recristallisé dans de l'alcool absolu jusqu'à ce que le point de fusion du chlorhydrate se trouve de 195°—197°. Le sel forme de petites tablettes non hygroscopiques. Sa composition répond à la formule $C_9H_{11}Az . HCl$.

0.5828 grm. séchés à 100° donnèrent 0.4826 grm. AgCl et 0.007 grm. Ag.

Calculé pour $C_9H_{11}Az . HCl$.	Trouvé.
Cl = 20.9	20.9

La tétrahydroisoquinoléine, isolée de son chlorhydrate, est liquide; elle ne se fige pas à — 15°. Son odeur ressemble à celle de la base non hydrogénée. Elle bout de 232°—233° (non corrigé), donc à une température inférieure à celle du

1) Hoffmann et Koenigs. Mémoire cité.

point d'ébullition de l'isoquinoléine [3]). L'analyse fournit les nombres suivants.

I. 0.2514 grm. donnèrent 0.7515 grm. CO_2 et 0.1896 grm. H_2O.

II. 0.255 grm. donnèrent 0.7632 grm. CO_2 et 0.1917 grm. H_2O.

III. 0.2890 grm. donnèrent $25^3/_4$ c.c. d'azote à $16^1/_2$° et sous une pression de 767 m.m.

Calculé pour $C_9H_{11}Az$.		Trouvé I.	II.	III.
C	81.2	81.5	81.6	—
H	8.3	8.4	8.4	—
Az	10.5	—	—	10.5

Les analyses se rapportent à des bases de deux préparations différentes.

La tétrahydroisoquinoléine absorbe l'acide carbonique de l'air en donnant un carbonate cristallisé. Elle est un peu soluble dans l'eau; la solution réduit l'azotate d'argent. L'acide azoteux la transforme en nitrosamine huileuse. Cette propriété rend probable pour la base hydrogénée une constitution analogue à celle de la tétrahydroquinoléine; un atome d'hydrogène se sera fixé sur l'azote.

La tétrahydroisoquinoléine forme des sels bien cristallisés. Nous avons déjà décrit le chlorhydrate. Le sulfate est assez soluble dans l'alcool. Le chloroplatinate forme des tablettes rouge-jaunâtre, dont le point de fusion fut trouvé de 231°–232°. Le sel semble se décomposer partiellement par la recristallisation dans l'eau chaude. Séché à l'air sa composition correspond à la formule $(C_9H_{11}Az . HCl)_2PtCl_4$.

0.6544 grm. donnèrent 0.1882 grm. Pt.

Calculé pour $(C_9H_{11}Az . HCl)_2PtCl_4$	Trouvé
Pt = 28.8	28.8

1) D'après M.M. Hoffmann et Koenigs (Mémoire cité) le point d'ébullition de la tétrahydroquinoléine surpasse au contraire celui de la quinoléine.

D'après les expériences, que nous venons de communiquer, l'isoquinoléine présente la plus grande analogie avec la quinoléine. Sous un rapport seulement nous avons trouvé une différence essentielle. Tandis que les iodures quaternaires de la lépidine et de la quinaldine donnent avec les iodures de la quinoléine sous l'influence de la potasse des matières colorantes cristallisées, connues sous le nom de cyanines, ils ne semblent pas capables de former des corps analogues avec les iodures quaternaires de l'isoquinoléine (voir p. 308).

Plusieurs dérivés quinoléiques possédent des qualités thérapeutiques. Il nous semble désirable d'étudier sous ce point de vue les dérivés correspondants de l'isoquinoléine. Lorsque nous disposerons des quantités de base nécessaires nous tâcherons de préparer ces corps.

Peut-être l'étude poursuivie des alcaloïdes naturels fera voir, que des dérivés de l'isoquinoléine entrent dans la composition de quelques-unes de ces bases complexes, comme on l'a démontré depuis longtemps pous les dérivés de la quinoléine [1]).

Delft,
Amsterdam, Décembre 1886.

---

1) On peut s'assurer aisément que la quinoléine obtenue de la cinchonine ne contient pas la base isomère; quand on la traite par du permanganate de potassium l'acide phtalique ne se trouve pas parmi les produits d'oxydation formés.

EXTRAITS.

Recherches sur l'andromédotoxine [1]).

PAR M. H. G. DE ZAAYER [2]).

L'andromédotoxine fut découverte par M. PLUGGE, comme principe actif de l'andromèda japonica Thunb., et plus tard comme partie constituante de l'andromèda polifolia. Linn.

M. DE ZAAYER voulant préparer la substance nommée en quantité suffisante pour des recherches un peu étendues et ne pouvant disposer d'une quantité considérable des deux espèces de plantes susdites, se basa sur le principe que les plantes de la même famille jouissent en général de propriétés analogues et chercha une autre plante plus commune dans la famille des éricacées, qui contînt la même matière toxique. Il se convainquit par un essai préliminaire que c'était le cas pour le Rhododendron ponticum L. dont les feuilles contenaient une faible mais sensible quantité d'andromédo-

1) Voyez au sujet de l'andromédotoxine: ce Recueil. T. I, II et IV.

2) Extrait d'une thèse soutenue pour obtenir le grade de docteur en pharmacie. (Onderzoekingen over andromedotoxine. Groningen, 1886. H. R. Roelfsema).

toxine [1]). Ayant réussi à se procurer environ 100 kilogrammes de feuilles il employa une des méthodes, indiquées par M. Plugge pour en retirer le principe actif.

On infuse les feuilles concassées à diverses reprises (4—6 fois) par l'eau chaude, puis l'on concentre le liquide obtenu par l'évaporation, on le précipite successivement avec l'acétate plombique neutre et basique, on élimine le plomb contenu dans la liqueur filtrée au moyen de l'hydrogène sulfuré ou du sulfate sodique et l'on réduit la solution filtrée à un petit volume par l'évaporation. L'auteur exécuta cette dernière opération à 36°—37° C. dans l'air raréfié au moyen de la pompe de Korting.

La liqueur acide, à peine colorée est agitée à diverses reprises avec le chloroforme; celui-ci laisse, après distillation, un résidu faiblement coloré consistant principalement en andromédotoxine. L'auteur se convainquit par expérience qu'il vaut mieux ne pas pousser trop loin l'évaporation; en effet si le résidu est trop concentré la solution chloroformique ne se sépare que lentement et incomplètement de la solution aqueuse.

Dans la séparation des matières dissoutes dans une liqueur quelconque, en agitant celle-ci avec un autre liquide qui ne s'y mélange pas on observe souvent que la teneur en substance de ce dernier va en diminuant à mesure qu'on avance dans la série des opérations. Ce n'était pas le cas avec les solutions aqueuses contenant de l'andromédotoxine.

---

1) Il est à remarquer que la présence de l'andromédotoxine a été constatée par l'auteur dans les feuilles, les fleurs et la semence du Rhododendron ponticum L., dans les feuilles du Rh. chrysanthum L., dans les fleurs du Rh. hybridum et enfin dans les fleurs et les feuilles de l'Azaléa indica L. Les recherches sur les Rh. hirsutum L. et Ledum palustre L. ont au contraire donné un résultat négatif. M. Plugge n'a pas pu trouver la matière toxique dans le Cléthra arborea et le Cléthra aluifolia.

Rappelons que l'andromédotoxine fait partie de plusieurs espèces d'Andrométda (A. japonica Thunb., polifolia, L., Catesbaei Walt., calyculata L. et olifolia angustifolia).

En effet les liquides chloroformiques obtenus par extraction successive contenaient jusqu'à un certain terme des quantités toujours très-appréciables, et presqu'égales de la matière toxique. L'auteur fut donc obligé de répéter souvent les traitements par le chloroforme et afin de faciliter ce travail fastidieux il eut recours à l'emploi d'un agitateur mécanique. Il résulte des phénomènes observés que l'andromédotoxine est assez soluble dans l'eau mais peu soluble dans le chloroforme.

Les divers résidus obtenus ne se comportaient pas de la même manière; dans une expérience les quatre premières liqueurs chloroformiques ne laissaient après l'évaporation qu'un résidu amorphe, les résidus suivants au contraire montraient de plus en plus la tendance de séparer des cristaux.

Après que l'auteur se fût assuré que ces cristaux avaient tous les caractères de l'andromédotoxine, il chercha une méthode pour purifier la matière brute et pour obtenir la masse principale sous forme de matière cristallisée.

Il y réussit enfin en la traitant par l'éther; cette substance dissout très peu de la matière toxique mais élimine quelques substances qui entravent la cristallisation. En effet les résidus lavés à l'éther déposent bientôt des cristaux tant soit peu colorés. En séparant les eaux-mères de ces derniers, en évaporant l'éther et le chloroforme, et en répétant le traitement décrit on pouvait de nouveau séparer des cristaux jusqu'à ce qu'il ne restât enfin qu'une matière incristallisable présentant encore à un haut degré les propriétés de l'andromédotoxine.

Pour obtenir des cristaux plus nets, on dissout la matière cristalline dans de l'alcool, qui en dissout beaucoup plus que le chloroforme et on y ajoute de l'éther. Après quelque temps il se sépare des aiguilles, ayant parfois une longueur allant jusqu'à 3 millimètres et un diamètre de 0.4 m.m.

Il ressort des expériences de l'auteur que le traitement par le charbon animal ne suffit pas pour décolorer la ma-

tière impure et que la substitution de l'alcool amylique au chloroforme dans l'extraction des solutions aqueuses ne donne aucun résultat satisfaisant, enfin l'étude de l'andromédotoxine elle-même apprit que dans la préparation des infusions aqueuses il faut éviter l'emploi des acides inorganiques, à cause de l'action décomposante qu'ils exercent sur l'andromédotoxine [1]).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Solubilité. L'andromédotoxine se dissout beaucoup mieux dans l'eau froide que dans l'eau chaude, de sorte qu'une solution saturée à froid se trouble par le chauffage en séparant de fines aiguilles. Par le refroidissement les cristaux se redissolvent. Cette propriété est si caractéristique, qu'on pourrait s'en servir pour identifier la matière, et de même pour la purifier.

Le tableau suivant donne un aperçu de la solubilité de l'andromédotoxine dans quelques liquides:

Nature du dissolvant.	Solubilité à ± 12° C.	Solubilité à la température de l'ébullition.
Eau.	2.81 % C.	0.87 p. C.
Alcool (d = 0.821).	11.70 „ „	très-soluble.
Alcool anylique.	1.14 „ „	„ „
Chloroforme (des pharm.)	0.26 „ „	Solubilité égale à chaud et à froid.
Ether de commerce.	0.07 „ „	„ „ „ „ „ „ „
Benzine.	0.004 „ „	un peu plus soluble qu'à 12° C.
Essence de pétrole.	0	0

Point de fusion. Des cristaux incolores d'andromédotoxine, étant chauffés à 225° C., se colorèrent en brun; ils

1) Parmi les autres substances, dont la présence a été constatée par l'auteur, il faut citer une matière gommeuse, l'acide rhodotannique, l'éricoline et une substance particulière, différant de l'andromédotoxine et provoquant des crampes.

commencèrent à se fondre entre 228° et 229°. La masse en se refroidissant est solide mais amorphe, elle ne se dissout plus dans l'eau pure ni dans l'eau acidulée, elle est très peu soluble dans l'éther mais très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Il est donc évident que l'andromédotoxine se décompose à la température de la fusion.

Pouvoir rotatoire spécifique. Les expériences concernant le pouvoir rotatoire donnèrent les résultats suivants:

Nature du dissolvant.	Concentration.	Longueur du tube.	Temp.	α Observé.	$(\alpha)_D$ calculé.
Eau.	2.8 p.C.	2 Décimètres.	12° C.	— 0'.32'.5	— 9°.7
	1.0 „	2 „	12° C.	— 0'.9'.8	— 8°.1
Alcool (d = 0.814)	4.87 „	2 „	12° C.	— 1°.22'.5	— 14°.2
Chloroforme.	0.41 „	2 „	12° C.	+ 0'.5'.6	+ 10°.1
	0.41 „	5 „	15° C.	+ 0'.15'.1	+ 12°.3
Alcool amylique [1].	1.64 „	2 „	12° C.	— 1'.15'	— 4°.9

Il résulte de ces observations que le pouvoir rotatoire spécifique de l'andromédotoxine est assez faible et que la substance, lévogyre en solution aqueuse, alcoolique et amylique, est dextrogyre en solution chloroformique. Il est vrai que la petitesse de l'angle de rotation ne permet pas d'atteindre une exactitude suffisante quant à la valeur de $(\alpha)_D$ mais on ne saurait à coup sur se méprendre quant à la marche générale du phénomène. En outre l'auteur s'est assuré que le résidu d'une solution chloroformique dextrogyre, dissous dans l'alcool donnait une solution lévogyre.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'andromédotoxine ne réagit pas sur le papier de tournesol bleu ou rouge; se fond à 229° C. en se décomposant,

1) La valeur du pouvoir rotatoire spécifique de l'andromédotoxine dans l'alcool amylique a été calculée après soustraction du pouvoir rotatoire appartenant au dissolvant employé.

mais supporte aisément une température de 100°—110°, sans s'altérer; elle ne contient ni d'azote, ni d'eau de cristallisation et n'est pas hygroscopique.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire de la substance séchée à 100°:

1)	0.1022 gr.	donnèrent	0.2385 gr.	de	CO_2	et	0.0780 gr.	de	H_2O.
2)	0.1375 „	„	0.3185 „	„	„	„	0.1060 „	„	„
3)	0.1059 „	„	0.2499 „	„	„	„	0.0864 „	„	„
4)	0.0851 „	„	0.2004 „	„	„	„	0.0690 „	„	„
5)	0.2065 „	„	0.4787 „	„	„	„	0.1503 „	„	„
6)	0.1036 „	„	0.2429 „	„	„	„	0.0863 „	„	„

d'où l'on déduit les chiffres suivants pour la composition en centièmes:

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	Moyenne	Formule $C_{31}H_{51}O_{10}$
C	63.66	63.18	64.36	64.22	63.22	63.95	63.77	63.80
H	8.47	8.57	9.06	9.07	8.09	9.26	8.75	8.75

Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux qui ont été obtenus par M. Eykman dans ses recherches sur l'asébotoxine. En effet ce chimiste trouva pour la teneur en carbone 60.28; 60.64; 60.49; 60.52; 61.73; 60.96; 62.5; 63.0; 66.0, et pour la teneur en hydrogène 7.23—7.94; en outre il croit que la matière est d'autant plus pure qu'elle contient moins de carbone, ce qui est en désaccord avec les résultats de M. de Zaayer. Quant au poids moléculaire de la matière, l'auteur croit qu'il ne sera pas facile de le déterminer exactement, puisque la matière montre un caractère très indifférent. En effet l'andromédotoxine n'est ni acide ni basique, se décompose à la température de la fusion, ne se combine avec aucune substance et n'a pas la nature d'un glucoside comme l'auteur a pu s'en assurer par l'absence de réaction avec la liqueur de Fehling [1]).

---

1) M. Eykman compte l'asébotoxine ou andromédotoxine parmi les glucosides. M. Plugge au contraire assure qu'une réduction de la liqueur de de Fehling doit être attribuée à des impuretés de la matière examinée.

Des expériences sur les produits de décomposition qui se forment sous l'influence de l'acide sulfurique dilué ne menèrent à rien. L'auteur chauffa pendant 4 heures au bain-marie 1 gramme d'andromédotoxine avec de l'acide sulfurique dilué (2 p. c. d'acide). La masse se colora en rouge puis déposa une matière résineuse brune. La solution chloroformique de cette matière fut débarrassée d'andromédotoxine et d'acide sulfurique par l'agitation avec de l'eau. Par l'évaporation du dissolvant on obtint 0.765 d'un résidu de couleur brun-foncé; celui-ci fut encore purifié en le dissolvant dans l'alcool et en précipitant par l'eau. L'analyse de la substance séchée donna 63.4 p. c. de carbone et 8.3 p. c. d'hydrogène; d'où il résulte que la substance, soluble dans l'alcool, a environ la même composition que l'andromédotoxine. Une matière qui resta insoluble dans l'alcool donna 45.4 p. c. de C. et 6.4 p. c. de H., résultats qui s'accordent avec la formule $C_{31}H_{51}O_{25}$.

En répétant l'expérience et en préparant de nouveau la résine soluble dans l'alcool, l'auteur obtint à l'analyse 56.55 p. c. de carbone et 7.21 p. c, d'hydrogène, d'où l'on pourrait déduire la formule $C_{31}H_{51}O_{15}$.

Ces résultats discordants, quoique amenant à un nombre égal d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les trois produits examinés, montrent suffisamment qu'on ne saurait en déduire aucune conclusion quant à la formule rationnelle de l'andromédotoxine.

Nous mentionnerons maintenant les diverses réactions avec les acides et les sels métalliques étudiées par l'auteur.

L'andromédotoxine pure n'a pas d'action sur un mélange de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique, la matière impure donne une coloration bleue. Elle ne réduit pas l'azotate argentique et sa solution aqueuse n'est pas précipitée par les acétates de plomb neutre et basique, le chlorure ferrique, le sulfate cuivrique, l'azotate argentique, les chlorures aurique et platinique, l'acide tannique, l'acide picrique, la solution d'iodure potassique iodé, l'iodure mer-

curi-potassique, et les sels doubles analogues de bismuth et de cadmium.

Une solution alcoolique concentrée de la substance, même à l'ébullition, ne donne pas de précipité avec une solution alcoolique d'acide picrique.

L'acide sulfurique concentré colore la matière en brun-foncé en la dissolvant peu à peu. La teinte du liquide vire au rouge-foncé par le chauffage. La dilution par l'eau produit une belle coloration couleur framboise, qui disparaît en ajoutant de l'alcali et revient de nouveau en ajoutant de l'acide en excès. L'acide azotique ne produit pas de changement remarquable dans ce liquide sinon l'affaiblissement de la teinte.

L'acide sulfurique dilué chauffé avec l'andromédotoxine au bain-marie donne une coloration rose; la liqueur acquiert une apparence laiteuse et dépose une matière brune et résineuse. A la longue elle prend une teinte brunâtre.

Contrairement à ce que M. Eykman a observé dans la matière impure, l'andromédotoxine ne développe pas l'odeur de l'éricinol dans le traitement par l'acide sulfurique dilué.

L'acide chlorhydrique dilué produit à chaud une coloration rouge; la marge de la liqueur prend une teinte violette pendant l'évaporation.

En versant de l'acide chlorhydrique concentré sur l'andromédotoxine on voit d'abord apparaître une coloration jaune-pâle qui se fonce bientôt et passe au brun; peu à peu il se développe une teinte verdâtre qui passe enfin en laissant une couleur indéfinissable. La marge conserve une teinte violâtre.

Une solution alcoolique d'andromédotoxine mélangée d'acide chlorhydrique concentré se colore lentement en jaune pâle; en chauffant on observe une teinte violet-pourpre ou rose selon que la solution est plus ou moins concentrée.

L'acide phosphorique à 25 p. c. produit une couleur rouge framboise qui se fonce à mesure que la liqueur se concentre par l'évaporation.

L'acide azotique dissout d'abord la substance sans l'altérer sensiblement; en évaporant à sec au bain-marie, on obtient un résidu jaune-pâle qui se colore en jaune et puis en jaune brunâtre en l'exposant à la vapeur de l'ammoniaque aqueuse.

L'acide acétique dissout aisément l'andromédotoxine sans la décomposer; les acides tartrique et oxalique n'altèrent la substance qu'après une ébullition prolongée et dans des solutions très acides.

Le réactif de Fröhde enfin produit une couleur brune, qui peu à peu change en teintes vertes et bleues.

Quand il s'agit de reconnaître l'andromédotoxine, les réactions avec l'acide sulfurique dilué, l'acide phosphorique à 25 p. c. et l'acide chlorhydrique sont les plus recommandables. La réaction la plus sensible est celle de l'acide chlorhydrique dilué; elle permet d'indiquer la présence de 0.0005 milligramme d'andromédotoxine.

PROPRIÉTÉS TOXIQUES.

L'andromédotoxine est une substance extrêmement vénéneuse; son action est surtout très énergique sur les animaux d'un ordre supérieur, nulle au contraire sur les bactéries et les infusoires. C'est surtout un émétique puissant et sous ce rapport cette substance surpasse encore l'émétine et l'apomorphine. Elle ralentit la respiration, amène la paralysie des organes moteurs et exerce une action diurétique. Afin de donner une idée tant soit peu exacte concernant le pouvoir toxique du poison je citerai quelques données empruntées aux recherches toxicologiques très étendues de l'auteur. Une souris fut tuée dans l'espace d'une heure par l'injection subcutanée de $^1/_{25}$ milligramme d'andromédotoxine, dissoute dans l'eau. Un chien pesant environ 9 kilogrammes mourut au bout d'un jour par un traitement pareil,

avec 3 milligrammes de matière. Il est à remarquer que les phénomènes d'intoxication sont beaucoup plus prononcés quand on applique l'injection subcutanée qu'en introduisant le poison dans l'estomac.

En comparant l'andromédotoxine avec d'autres poisons violents, sous le rapport du pouvoir toxique, on s'assure qu'elle surpasse encore l'aconitine.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $HBr.2H^2O$ [1]).

PAR H. W BAKHUIS ROOZEBOOM.

§ 1.

Chaleurs spécifiques des dissolutions de l'acide bromhydrique.

Les chaleurs spécifiques des dissolutions de l'acide bromhydrique sont encore inconnues. M.M. BERTHELOT et THOMSEN, en déterminant la chaleur dégagée par la dissolution ou la dilution de l'acide bromhydrique, n'ayant besoin que de la chaleur spécifique d'une dissolution fort étendue, ont admis que les chaleurs moléculaires de ces dissolutions sont égales à celles des dissolutions de l'acide chlorhydrique renfermant une même quantité d'eau en équivalents, ou bien à celle de l'eau seule. Ayant besoin de quelques valeurs pour des dissolutions fort concentrées, j'ai fait une série de détermi-

1) Voir mes mémoires précédents, ce Rec. Tome IV, p. 108 et 331.

nations suivant la méthode de M. BERTHELOT [1]), en introduisant une bouteille de platine renfermant ± 55 c.c. d'une dissolution d'acide bromhydrique dans un calorimètre de platine qui contenait environ 350 c.c. d'eau.

La bouteille fut chauffée jusqu'à 30° environ; je la posai dans un étroit vase en verre, dans lequel je l'agitai continuellement jusqu'à ce que le mercure du thermomètre coïncidât précisément avec un trait de division (chaque division = 0°.1). A ce moment la bouteille, soulevée par la tige du thermomètre, fut immergée dans le calorimètre. Je la retirai après ± 2 minutes, lorsque l'écart entre les deux thermomètres n'était plus que d'un demi-degré et au moment où le mercure indiquait de nouveau une division. Le thermomètre du calorimètre permettait d'estimer les $^1/_{200}$ de degré. La température du calorimètre ne s'élévait jamais plus que de 2.5 degrés; la correction pour le refroidissement fut trouvée égale à 0°.01 par minute.

Chaque détermination fut faite au moins deux fois. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant, dans lequel je désigne par:

C la chaleur spécifique de la dissolution pour l'unité de poids;
n le nombre de molécules d'eau pour une molécule de HBr;
n' le nombre de molécules de HBr pour 100 molécules de H_2O;
M la chaleur moléculaire pour HBr nH_2O.
M' la chaleur moléculaire pour $100H_2On'HBr$.

La concentration des solutions fut déterminée par titrage: (Poids atomique du Br = 79 . 8).

---

1) Méc. Chim. I. p. 277.

TABLE I.

Chaleurs spécif. et molécul. des solutions d'acide bromhydrique:

n	M	C	M'	n'	Températures.
∞	—	1.0000	1800	0	—
200	3566	0.9688	1783	0,5	15°—29°
100	1770	0.9402	1770	1,0	"
50	870	0.8876	1740	2,0	"
20.12	338.5	0.7641	1682	4.97	14°—30°
10	160.5	0.6154	1605	10,0	"
7.01	111.7	0.5397	1594	14,3	13°—29°
5.69	91.7	0.5005	1612	17.6	15°—30°
4.92	79.8	0.4711	1621	20.3	"
4.85	78.9	0.4694	1628	20.6	"
4.65	76.3	0.4640	1641	21.5	14°—31°
4.013	66.4	0.4340	1655	24.9	"
2,92	49.9	0.3742	1709	34.2	13°—30°
2.72	46.8	0.3608	1721	36.7	"
2.48	44.2	0.3524	1783	40.3	12°—29°
2.0	41.5[1])	0.3553	2125	50.—	0°—10°
1.84	43.6[1])	0.3827	2370	54.3	—15°—10°

Si nous comparons les valeurs de *M* avec celles que MM. Marignac [2]) et Thomsen [3]) ont trouvées pour l'acide chlorhydrique, il y a accord complet:

Chaleurs moléculaires M:

n	200	100	50	20	10	6.25	Auteur.
HCl	3576	1772	874	338	163	99.6	Marignac.
HCl	3561	1770	873	339	162	—	Thomsen.
HBr	3566	1770	870	338	161	100	Roozeboom.

1) Ces deux valeurs ne pouvaient être déterminées d'après cette méthode, parce que la tension du liquide était trop forte. Elles ont été obtenues, comme il sera décrit p. 330.

2) Ann. de Chim. et Phys. [4] XXII p. 404 et [5] VIII p. 416.

3) Thermochem, Unters. I, p. 46.

Faute de déterminations pour des solutions de HCl plus concentrées que HCl $6^1/_4 H_2O$, nous ne pouvons poursuivre la comparaison au delà. Elle serait d'ailleurs fort intéressante, vu que les valeurs de C et de M atteignent un minimum pour une concentration qui répond à peu près à HBr 2 H_2O (voir courbe I).

Au contraire les valeurs de M' atteignent un minimum pour une concentration qui est voisine de la composition HBr 8 H_2O (voir courbe II). On sait que M. Berthelot [1]) admet l'existence d'un ou de deux hydrates définis dans les dissolutions des hydracides, qui, dans les solutions concentrées, seraient mélangés avec une quantité d'hydracide anhydre. Les preuves pour l'existence de ces hydrates, qu'il tire de l'étude des chaleurs de dilution, des tensions, et des réactions chimiques, le conduisent pour l'acide chlorhydrique aux limites: HCl 6 H_2O et HCl . 9H_2O.

De même pour l'acide bromhydrique il déduit des chaleurs de dilution et des tensions les deux hydrates:

HBr 4 H_2O à 5 H_2O.

Si l'on admet avec M. Berthelot l'existence de ces hydrates définis, on peut s'étonner que l'étude des chaleurs moléculaires fournisse deux autres points singuliers. Mais depuis longtemps il me semble que ces hydrates définis ne sont nullement acceptables. L'étude des tensions (voyez aussi mes recherches T IV p. 378) et des réactions chimiques limitées a démontré que ces limites sont nullement fixes, surtout si l'on met en ligne de compte l'influence de la température.

Je crois donc qu'il est plus raisonnable d'admettre dans une dissolution *plusieurs complexes dans un état d'équilibre dynamique, qui varient en quantité et en composition avec la concentration du liquide et la température.* La concentration à un point singulier ne correspondra donc jamais, si non par hasard, avec une composition moléculaire.

---

1) Ann. de Chim et Phys. [5] IV p. 488.

Ainsi l'étude des chaleurs moléculaires nous indique l'existence de deux associations particulières des molécules de HBr et de H_2O, lorsque la composition de la dissolution (en entier) est voisine du rapport HBr 8 H_2O ou de HBr 2 H_2O. Il est possible et même probable, que d'autres points singuliers se rencontreront entre HBr 2 H_2O et HBr. Une étude minutieuse de plusieurs propriétés serait nécessaire pour découvrir tous les complexes remarquables.

Une telle étude a été commencée récemment (Berl. Ber. 1886 p. 379, 400) pour l'acide sulfurique par M. Mendeléjeff, qui développe des vues analogues sur la signification des points singuliers qu'on rencontre sur les courbes, qui expriment la relation entre une propriété et la composition de la dissolution. M. Mendeléjeff relève, 1° que l'équilibre des divers complexes doit influencer différemment les diverses propriétés physiques et chimiques de la dissolution et 2° que ces complexes ont vraisemblablement une tout autre composition que les combinaisons chimiques connues qui s'en déposent.

---

§ 2.

Chaleur de fusion et de transformation de l'hydrate HBr . 2 H_2O.

Pour l'étude thermique de la dissociation de l'hydrate HBr . 2 H_2O il est nécessaire de connaître:

1° la chaleur de fusion de l'hydrate,

2° la chaleur dégagée par l'absorption, ou absorbée dans l'expulsion du gaz bromhydrique, dans une dissolution de concentration donnée.

La première est inconnue. La seconde peut être calculée d'après la chaleur de dissolution du gaz bromhydrique et la chaleur de dilution d'une dissolution de la concentration

voulue. Pour compléter les données de M. Berthelot [1]) j'ai fait les déterminations suivantes:

TABLE II.

Chaleurs de dilution.

Numéros d'ordre.	Composition.	Etat.	t de la solution.	Quantité d'eau additionnelle.	t' du calorimètre.	Chaleur dégagée = Q.
I	HBr 1.98 H_2O	liquide	+ 8°.2	219 H_2O	8°.2	5831 cal.
II	„ 2.006 „	„	0°	185 „	9.46	5468 „
III	„ 2.02 „	„	0°	175 „	8.80	5455 „
IV	„ 2.01 „	„	— 15.°5	154 „	9.14	4850 „
V	„ 2.01 „	„	„	187 „	9.58	4823 „
VI	„ 2.00 „	„	„	142 „	9.20	4800 „
VII	„ 1.99 „	„	„	136 „	9.31	4827 „
VIII	„ 2.006 „	solide	„	174 „	10.14	1788 „
IX	„ 2,006 „	„	„	154 „	11.00	1730 „
X	„ 2.01 „	„	„	127 „	8.64	1810 „
XI	„ 2.01 „	„	„	129 „	8.86	1791 „
XII	„ 1.84 „	liquide	+ 9.°82	157 „	9.82	6512 „
XIII	„ 1.85 „	„	— 15°	135 „	9°.92	5407 „

Je préparai les solutions ou l'hydrate solide dans des tubes à boule fort minces. La boule avait une capacité de 6 à 7 c.c., un poids de ± 1 gr.; elle fut remplie presque totalement. Dans ce but une quantité calculée d'eau fut introduite et saturée, dans les expériences I—XI à — 3°, dans les n° XII et XIII à — 20°; tandis que dans les n° VIII—XI la solution obtenue fut cristallisée à — 20° en frottant les parois de la boule avec un tube capillaire. La boule fut fermée à la lampe et séparée ainsi de sa tige.

Elle fut introduite dans un calorimètre en platine, qui renfermait environ 200 gr. d'eau, et dans lequel la boule fut brisée au moyen de l'écraseur de M. Berthelot (Méc. Chim. I p. 183) qui servait en même temps d'agitateur.

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. [5] IV, p. 477.

Pour ne pas endommager le fond du vase, je l'avais couvert d'une mince lame de cuivre.

Dans les expériences I et XII la boule fut mise d'avance dans le vase calorimétrique, pour obtenir une température uniforme. Dans les autres expériences sa température était toujours plus basse. Je la maintenais 30 minutes dans un bain de glace et de chlorure de calcium, suspendue à un fil en platine (poids = 0.45 gr.), au moyen duquel je la transportais, par un mouvement prompt, dans le calorimètre. Une mince couche de vaseline répartie uniformément sur la surface de la boule, faisait découler promptement le liquide réfrigérant. Après l'expérience le calorimètre fut repesé pour connaître le poids du liquide; la quantité de HBr fut déterminée par voie de titrage.

Discutons maintenant les données de la table II. Prenons d'abord les valeurs I—VII. La composition du liquide, qu'on a mélangé avec une grande quantité d'eau, ne présente que de légères différences (1.98 jusqu'à 2.02 H_2O). L'influence de ces différences sur la chaleur dégagée peut être négligée, de sorte qu'on peut prendre pour composition moyenne de ces liquides HBr 2 H_2O. La quantité d'eau additionnelle a varié entre 140 et 220 molécules d'eau. Cette différence n'influence également pas la chaleur de dilution suivant M. Berthelot.

La température initiale du calorimètre ayant varié entre 8°.2 et 9°.6 et celle du liquide HBr 2 H_2O entre + 8.2° et — 15°.5, j'ai calculé la chaleur qui aurait été dégagée à 10°, en faisant usage des chaleurs moléculaires données dans la table I pour les solutions diluées et en désignant par *M* la chaleur moléculaire de HBr 2 H_2O liq.

Par exemple pour l'expérience II [1]) on a:

---

1) 10 M = chaleur dégagée par HBr 2 H_2O de + 10° à 0°; 185 × 18 (10—9.46) = chaleur dégagée par 185 H_2O de 10° à 9°.46;

187 × 17.82 (10—9.46) = chaleur absorbée par une solution HBr 187 H_2O; 17.82 étant, suivant la table II, la chaleur moléculaire de $\frac{1}{187}$ HBr H_2O.

$$Q_{10} = 5468 + 10\,M + 185 \times 18 \times (10-9.46) - 187 \times \times 17.82\,(10-9.46)$$

donc: $$Q_{10} = 5467 + 10\,M$$

De la même manière on obtient pour les valeurs de Q 10, d'après les autres expériences:

I $5826 + 1.8\,M = Q_{10}$	IV $4847 + 25.5\,M = Q_{10}$
II $5467 + 10\,M = Q_{10}$	V $4822 + 25.5\,M = Q_{10}$
III $5450 + 10\,M = Q_{10}$	VI $4798 + 25.5\,M = Q_{10}$
	VII $4824 + 25.5\,M = Q_{10}$

On en déduit pour les valeurs de Q_{10} et de M (moyenne des sept expériences):

$$Q_{10} = 5880 \text{ cal.} = 5.8^{8} \text{ gr. calories}$$
$$M = 41.5 \quad ,,$$

De la même manière les expériences XII et XIII donnent pour la chaleur de dilution et pour la chaleur moléculaire de HBr 1.84 H_2O.

$$Q_{10} = 6520 \text{ cal.}$$
$$M = 43.6 \quad ,,$$

Ces valeurs de M ont déjà été insérées dans la table I.

Quant aux valeurs de Q, elles changent sensiblement avec la température. Au moyen de la table I on pourrait calculer les chaleurs de dilution pour chaque température voulue.

Je trouve p. e. pour la réaction (HBr 2 H_2O, 198 H_2O) un accroissement de 40 petites calories [1]) pour chaque degré, d'après la formule générale:

$$Q_T - Q_{T'} = U - V.$$

En calculant les valeurs de Q pour + 15° et en y ajoutant les valeurs obtenues par M.M. Berthelot et Thomsen, j'ai construit une courbe dont j'ai emprunté les valeurs suivantes pour les chaleurs de dilution. Les chaleurs d'absorption qu'on en peut déduire sont également insérées dans la table suivante.

---

1) Chaleur moléculaire de HBr2H_2O=41.5; de 198 H_2O=3564; de HBr200H_2O (voyez table I) = 3566. Donc: $Q_{T+1} - Q_T = 41.5 + 3564 - 3566 = +39.5$.

TABLE III.

Chaleurs de dilution et d'absorption à + 15°.

n	HBr n H_2O, (200—n) H_2O	HBr, n H_2O
0	20.00	0
1.84	6.74	13.26
2.00	6.08	13.92
2.25	5.35	14.65
2.50	4.80	15.20
2.75	4.30	15.70
3	3.85	16.15
4	2.70	17.30
5	2.10	17.90
6	1.60	18,40
7	1.20	18.80
8	1.10	18.90
10	1.00	19.00

Les expériences VIII—XI de la table II donnent la chaleur de dissolution de l'hydrate HBr . 2 H_2O à l'état solide dans ± 150 H_2O. Par une légère réduction on trouve pour la chaleur dégagée en dissolvant l'hydrate à — 15°5 dans de l'eau à 10°:

1788 cal
1733 „
1805 „
1787 „

Moyenne 1778 cal = 1.78 gr. cal.

La moyenne des expériences IV—VII pour la chaleur de dissolution de l'hydrate liquide à la même température de — 15°5, également dans ± 150 mol. d'eau à 10°, avait donné 4823 calories, de sorte qu'on trouve par différence:

Chaleur de fusion de HBr . 2 H_2O à — 15°5: 3045 cal. = 3.04 gr. cal.

Par une méthode analogue, M. Berthelot avait trouvé [1])

1) Ann. de Chim. et Phys. [5] XIV p. 370.

pour la chaleur de fusion de $HCl . 2 H_2O$ à — 18° : 2,47 gr. cal.

En calculant pour — 15° ($HBr . 2 H_2O$) liq. = 13.88 on a donc aussi :

Chaleur de formation de $HBr . 2 H_2O$ solide à — 15° : 16.92 gr. cal.

Voyons maintenant quel usage on peut faire des expériences précédentes pour calculer la chaleur de transformation [1]) de l'hydrate, lorsque celui-ci existe en présence du gaz bromhydrique et de sa solution. Consultons la courbe des tensions AFB (Tome IV p. 114). Nous y prenons les sept points suivants :

	t	p	C = concentration de la solution.	Composition moléc. de la solution.
A	— 25°	1 mm.	1.755	0.78 HBr 2 H_2O ou HBr 2.56 H_2O
A′	— 14°.6	12 cm.	2.000	0.891 „ „ „ „ 2.245 „
A″	— 12°.0	34 „	2.138	0.952 „ „ „ „ 2.10 „
F	— 11°.3	52 „	2.244	HBr 2 H_2O
B″	— 12°.0	95 „	2.430	1.083 HBr 2 H_2O ou HBr 1.847 H_2O
B′	— 14°.0	152 „	2.638	1.175 „ „ „ „ 1.70 „
B	— 15°.5	190 „	2.750	1.225 „ „ „ „ 1.633 „

Les valeurs de C sont empruntées à la table p. 341 Tome IV, et leur composition en molécules est donnée dans la dernière colonne.

On peut se représenter la transformation du système comme ayant lieu en deux phases; soit 1° la fusion et 2° l'expulsion ou bien l'absorption d'une quantité de gaz, selon que cette transformation ait lieu entre A et F ou entre F et B. L'on obtient donc pour les points indiqués, en désignant par $Q_{fus.}$ la chaleur de fusion de $HBr\ 2\ H_2O$:

---

1) J'entends par chaleur de transformation, la chaleur nécessaire pour transformer, à température et à pression constantes, une molécule de l'hydrate en une solution en présence du gaz.

Chaleurs de transformation pour 1 mol. HBr 2 H_2O,

A	$Q = Q_{fus.} + (0.22\ HBr,\ 0.78\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$ [1]
A′	„ = „ $+ (0.109\ HBr,\ 0.891\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$
A″	„ = „ $+ (0.048\ HBr,\ 0.952\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$
F	$Q = Q_{fus.}$
B″	„ = „ $- (0.083\ HBr,\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$ [2]
B′	„ = „ $- (0.175\ HBr,\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$
B	„ = „ $- (0.225\ HBr,\ HBr\ 2\ H_2O\ liq.)$

La valeur de $Q_{fus.}$ a été déterminée à — 15°5. Pour la réduire aux autres températures il faudrait connaître la chaleur spécifique de l'hydrate solide, qui sans doute sera différente de celle du liquide HBr 2 H_2O. Cependant la correction nécessaire (U—V) doit être insignifiante pour les températures en *A*, *F*, etc. qui ne s'écartent que très peu de — 15°5.

Il reste donc seulement à calculer les seconds termes de la chaleur de transformation, en employant des équations thermiques telles que:

1) $(0.891\ HBr,\ 2\ H_2O) + (0.109\ HBr,\ 0.891\ HBr\ 2\ H_2O) = (HBr,\ 2\ H_2O)$
2) $(HBr,\ 2\ H_2O) + (0.225\ HBr,\ HBr\ 2\ H_2O) = (1.225\ HBr,\ 2\ H_2O)$

On peut les transformer ainsi:

3) $(0.109\ HBr,\ 0.891\ HBr\ 2\ H_2O) = (HBr,\ 2\ H_2O) - 0.891\ (HBr\ 2.245\ H_2O)$
4) $(0.225\ HBr,\ HBr\ 2\ H_2O),\ = 1.225\ (HBr,\ 1.633\ H_2O) - (HBr,\ 2\ H_2O)$

On agit de la même manière pour obtenir les autres termes inconnus. Le calcul en est assez laborieux, parce qu'il faut réduire les chaleurs de dilution, qui entrent dans ces équations, aux températures pour lesquelles la chaleur de transformation est cherchée. On n'a besoin que des tables I et III, et de la chaleur moléculaire du gaz bromhydrique, que j'ai supposée égale à celle du gaz chlorhydrique, soit: 6.74 petites calories pour 80.8 gr. HBr.

Par exemple: d'après la table III on a pour une température de + 15°: $(HBr,\ 2.245\ H_2O) = 14.66$ cal. Pour un

---

1) Ce second terme représente une chaleur d'expulsion, qui a le même signe que $Q_{fus.}$

2) Le second terme représente ici une chaleur d'absorption qui a le signe inverse de $Q_{fus.}$

accroissement de température de 1° cette valeur est augmentée de $U - V = (6.74 + 2.245 \times 18) - (42.4) = + 4.8$ petites cal. [1]) (le nombre 42.4 étant emprunté à la table I ou plutôt à la courbe I).

Donc pour — 14°.7 on obtient: $(HBr.\ 2.245\ H_2O) = 14.66 - (15 + 14.7) \times 0{\cdot}0048 = 14{,}52$ cal.

Pour le calcul de l'équation (4) j'ai fait une extrapolation. La chaleur de dilution ($HBr\ 1.633\ H_2O$, $200\ H_2O$) n'a pu être déterminée, parce qu'il est impossible de préparer une boule fermée, renfermant un liquide plus concentré que $HBr.\ 1.84\ H_2O$. J'ai donc calculé pour une température de — 15°.5

$$(HBr, 2\ H_2O) = 13.88 \text{ cal.}$$

$$(HBr, 1.84\ H_2O) = 13.38 \text{ cal.}$$

et en poursuivant régulièrement la courbe qui représente ces valeurs, on obtient

$$(HBr, 1.633\ H_2O) = \pm 12.60 \text{ cal.}$$

De cette manière j'ai obtenu les valeurs suivantes:

Table IV.

Chaleurs de transformation pour $HBr\ 2\ H_2O$.

A	$Q = 3.04 + 2.18 = 5.22$	gr.	cal.
A′	„ $= 3.04 + 0.94 = 3.98$	„	„
A″	„ $= 3.04 + 0.32 = 3.36$	„	„
F	$Q = 3.04 + - = 3.04$	„	„
B″	„ $= 3.04 - 0.61 = 2.43$	„	„
B′	„ $= 3.04 - 1.22 = 1.82$	„	„
B	„ $= 3.04 - 1.55 = 1.49$	„	„

En poursuivant donc la courbe des tensions AFB, la chaleur de transformation diminue continuellement, sans être devenue encore zéro au point *B*.

Je me propose d'utiliser ces valeurs dans l'application de la théorie aux courbes obtenues pour l'hydrate $HBr\ .\ 2\ H_2O$, ce qui sera le sujet des mémoires suivants.

---

1) Pour les solutions plus concentrées que $HBr\ 2\ H_2O$, un accroissement de température produit une diminution de la chaleur de combinaison.

Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états, solide liquide et gazeux, d'après M. v. d. Waals.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Dans deux mémoires, insérés dans ce Recueil, (T. IV p. 108 et 331) j'ai communiqué mes expériences sur l'hydrate bromhydrique $HBr . 2 H_2O$, quant aux conditions de son équilibre en présence du gaz bromhydrique et de sa dissolution. Elles comprennent les valeurs correspondantes pour la température, la pression et la concentration du liquide.

Les expériences communiquées dans le mémoire précédent ayant fourni les chaleurs de transformation pour plusieurs points de la courbe (p. t), il est maintenant possible d'appliquer la formule générale, donnée par M. v. D. WAALS [1]) pour cet équilibre.

Je regrette beaucoup, que M. v. D. WAALS n'ait pas encore pu se résoudre à publier plus amplement ses vues, qui se prêtent à des applications variées et intéressantes.

Cependant, comme l'application de sa formule n'est guère intelligible sans une exposition précédente de la théorie, il a bien voulu me donner les communications nécessaires à cet exposé. Je lui en présente ici mes remerciments sincères.

---

1) Séance de l'acad. royale des sciences à Amsterdam du 28 févr. 1885. Extrait: ce Recueil T. IV p. 135.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

§ 1.

Equation de la courbe (p. t) de l'équilibre pour un système de deux corps dans trois états.

M. v. d. Waals donne en premier lieu l'équation différentielle, qui exprime la relation entre la température et la pression dans un système de n corps, se trouvant dans n + 1 phases coexistantes [1]). Il trouve en accord avec M. Gibbs:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dy}{dv} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

où dy désigne l'accroissement de l'entropie pour l'unité de substance qui passe d'un état à l'autre sans changement de température ou de pression.

En posant $dy = \frac{Q}{T}$ on obtient:

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

où Q désigne la chaleur absorbée dans la transformation de l'unité de substance.

C'est la relation connue, usitée pour exprimer l'équilibre

---

1) On doit cette expression à M. Willard Gibbs (Trans. Connect. Acad. T. III, p. 152) pour désigner les différents corps homogènes, formés d'un même système de matières simples ou composées, mais différentes par l'état ou la composition, qui peuvent exister ensemble dans un état d'équilibre hétérogène.

Exemples:

I. H_2O. — Phases coexistantes: eau et glace, eau et vapeur, glace et vapeur. Les phases sont différentes en état, mais de composition égale.

II. HBr et H_2O. — On peut avoir comme phases coexistantes:
$HBr.2\,H_2O$ solide, $HBr x H_2O$ solution, $HBr + yH_2O$ mélange gazeux.
L'état et la composition sont différents.
On peut avoir aussi:
$HBr.H_2O$ solide, $HBr.2\,H_2O$ solide, $HBr + yH_2O$ mélange gazeux.
Les deux premières phases diffèrent en composition, non en état.

III. CaO et CO_2. — Les trois phases sont:
$CaCO_3$ solide, CaO solide, CO_2 gazeux.

entre eau et vapeur, glace et vapeur, eau et glace, ou en général entre 2 phases coexistantes d'un même corps ($n = 1$). On sait que les trois courbes, qui représentent le rapport $\frac{dp}{dt}$ pour ces trois cas, ont un point de commun, le „point triple", dans lequel le corps seulement peut exister dans les trois états.

La relation (2) pourra donc nous servir aussi bien que (1) pour l'équilibre de n corps dans $n + 1$ phases coexistantes. Elle exprime qu'à chaque température la pression sera indépendante du volume [1]). La loi de DEBRAY-WIEDEMANN découle donc de cette équation, et n'aura de valeur que pour le cas où il y a une phase de plus que le nombre des corps dans le système en équilibre. P. e. elle ne peut exister [2]) dans le cas de deux corps dans deux états, soit un gaz et un liquide, comme mes expériences (Tome IV p. 378) l'ont fait voir pour comble.

Appliquons maintenant la relation (2) au cas de deux corps dans les trois états, solide liquide et gazeux. Prenons pour exemple un hydrate de gaz. Les trois phases coexistantes sont alors:

1°. l'hydrate solide qui contient sur 1 mol. de H_2O c mol. du gaz,

2°. la solution qui contient sur 1 mol. de H_2O x mol. du gaz,

3°. le gaz qui contient sur 1 mol. de H_2O y mol. du gaz.

La quantité de vapeur d'eau dans le gaz est fort petite, et d'ailleurs inconnue à ce moment pour les hydrates examinés.

En la négligeant entièrement on obtient pour la transformation d'une molécule d'hydrate à une température T et sous une pression p constantes:

---

1) Q et dv ayant une valeur distincte pour chaque système de corps, $\frac{dp}{dt}$ est constante pour une température déterminée — ce qui implique aussi $p =$ constante.

2) Excepté lorsque la composition des deux phases est la même, comme dans le cas des acides, qui distillent sans décomposition.

$1 + x$ mol. de solution et $c - x$ mol. de gaz.

On peut envisager cette transformation comme ayant lieu dans deux phases, la fusion de 1 mol. d'hydrate et l'expulsion de $c - x$ mol. de gaz de l'hydrate fondu.

Soit maintenant $Q_{fus.}$ la chaleur de fusion d'une mol. d'hydrate;

Q_x^c la chaleur nécessaire pour expulser 1 mol. de gaz d'une solution qui change sa composition de $1 + c$ à $1 + x$.

Alors on obtient pour la chaleur de transformation [1])

$$Q = Q_{fus.} + (c - x)\, Q_x^c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

La quantité dv de l'équation (2) peut être exprimée par

$$V_g\,(c - x) + V_x - V_c$$

si V_g, V_x, V_c, représentent les volumes moléculaires du gaz, de la solution et de l'hydrate solide.

De sorte qu'on obtient:

---

1) Si l'on ne veut pas négliger la quantité d'eau dans la vapeur on peut partager 1 mol. de l'hydrate dans:

$m\,(1 + x)$ mol. du liquide et $n\,(1 + y)$ mol. du gaz de sorte que

$$m + n = 1 \text{ et } mx + ny = c$$

ou

$$m = \frac{y - c}{y - x} \text{ et } n = \frac{c - x}{y - x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

La quantité de chaleur Q absorbée dans la transformation se compose maintenant de la chaleur de fusion de 1 mol. d'hydrate, et de la chaleur de vaporisation de $n\,(1 + y)$ mol.. Or, en remarquant que

$$n\,(1 + y) = n\,(y - x) + n\,(1 + x)$$

on peut envisager cette vaporisation comme ayant lieu dans deux phases: l'expulsion de $n\,(y - x)$ mol. de gaz et la vaporisation de $n\,(1 + x)$ mol. d'un liquide de la composition $1 + x$.

Soit encore:

$Q^x_{vap.}$ la chaleur de vaporisation de $(1 + x)$ mol. de ce liquide.

On obtient pour la chaleur de transformation

$$Q = Q_{fus} + n\,(y - x)\, Q_x^c + n\, Q^x_{vap.}$$

Par substitution de la valeur de n tirée de (4):

$$Q = Q_{fus} + Q_x^c\,(c - x) + Q^x_{vap.} \frac{c - x}{y - x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Ce dernier terme a donc disparu dans la formule (3).

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q_{fus.} + Q_x^c(c-x)}{V_g(c-x) + V_x - V_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Au cas où $(c - x)$ a une valeur notable, la valeur du dénominateur différera peu de $V_g(c - x)$, en considérant que V_g est fort grand, tandis que la différence des deux autres termes est petite. Excepté pour le cas, que $(c - x)$ est fort petit, on peut donc se servir de l'équation approximative [1]):

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q_{fus.} + Q_x^c(c-x)}{V_g(c-x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

ou

$$\frac{dp}{dt} = p \times \frac{Q_{fus.} + Q_x^c(c-x)}{RT^2(c-x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

dans laquelle R est la constante des gaz pour une quantité moléculaire, tirée de: $pV = RT$.

L'équation (8) donne les conséquences suivantes:

Lorsque $c > x$, le numérateur et le dénominateur sont positifs, et $\frac{dp}{dt} = +$, la pression augmente avec la température.

---

1) On peut exprimer la composition de l'hydrate et de la dissolution en parties et non en molécules. L'équation (7) acquiert alors une forme un peu différente. Si l'hydrate contient c parties de gaz sur 1 partie d'eau et la solution x parties, et qu'on désigne par:

λ la chaleur de fusion pour 1 k⁰ d'hydrate,

O_x^c la chaleur nécessaire pour l'expulsion de 1 k⁰ de gaz, de sorte que la concentration de la dissolution change de c à x,

V_g le volume d'un k⁰ de gaz,

on trouve pour la chaleur de transformation de $(1 + c)$ k⁰ d'hydrate:

$$\lambda(1 + c) + O_x^c(c - x)$$

et, en admettant le changement de volume égal au volume du gaz expulsé:

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{\lambda(1 + c) + O_x^c(c - x)}{V_g(c - x)}$$

Si l'on veut désigner par λ et O_x^c les chaleurs internes, le premier membre de cette équation doit être diminué de p, comme il a été fait dans la publication de M. v. D. Waals (T. IV, p. 137). J'ai préféré choisir pour λ et O_x^c, (ou ci dessus pour Q_{fus} et Q_x^c) les valeurs telles qu'elles découlent des déterminations calorimétriques. Dans ce cas elles renferment aussi le travail extérieur.

Lorsque c devient égal à x, le deuxième terme du numérateur disparaît, le numérateur reste positif.

Le dénominateur de l'équation (6) devient fort petit, étant égal à la différence des volumes d'une molécule d'hydrate avant et après la fusion.

Pour $c = x$, $\frac{dp}{dt}$ devient donc très grand; et pour une valeur de x différant fort peu de c, le dénominateur (6) devient $= 0$ ou $\frac{dp}{dt} = \infty$.

Lorsque $c < x$, le dénominateur et le second terme du numérateur deviennent négatifs, c'est à dire qu'il y a alors absorption de gaz par l'hydrate fondu.

Le numérateur reste cependant positif tant que $Q_x^c (c - x)$ est plus petit que $Q_{fus.}$; de sorte que $\frac{dp}{dt}$ est négatif jusqu'au moment où la chaleur de dissolution devient égale à la chaleur de fusion. Alors: $\frac{dp}{dt} = 0$.

Lorsque la différence $c - x$ est assez grande, que

$$Q_x^c (c - x) > Q_{fus.},$$

le numérateur devient aussi négatif et:

$$\frac{dp}{dt} = + \text{ de nouveau.}$$

On a donc:

Pour $c > x \ldots Q = +$ et aussi $\frac{dp}{dt} = +$

„ $c < x \ldots Q = +$ „ $\frac{dp}{dt} = -$ ou $Q = -$ et $\frac{dp}{dt} = +$

Ayant obtenu des résultats généraux pour la direction de la courbe (p. t) qui exprime l'equilibre entre les trois états, il est également nécessaire de chercher une relation entre la concentration du liquide coexistant et la température, afin de pouvoir conclure, de quelle manière cette concentration varie sur les différentes parties de la courbe (p. t).

§ 2.

Equation pour la variation de concentration de la solution coexistante avec un corps solide et un gaz.

Prenons une solution de gaz de la concentration moléculaire x. Soit p la tension à une température T. Négligeons encore la petite quantité d'eau dans le gaz. Soit Q_x la chaleur nécessaire pour expulser 1 mol. de gaz d'une quantité de solution assez grande, pour que sa composition puisse être considérée constante après cette expulsion. Avec cette supposition nous pouvons également négliger la petite variation de volume du liquide, de sorte que dv devient le volume de 1 mol. de gaz $= V_g$. Pour une concentration x nous pouvons appliquer l'équation (2) qui donne:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x = \frac{Q_x}{V_g} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

ou

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x = p\,\frac{Q_x}{RT^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

L'équation (10) nous permet donc de calculer les pressions nécessaires pour maintenir constante la concentration d'une dissolution de gaz à différentes températures.

Construisons maintenant une série de ces courbes (p. t) pour des solutions plus ou moins concentrées que x, et croissantes de *ab* à *cd*, et voyons quelle relation nous pouvons en déduire entre la température et la concentration des liquides qui sont coexistantes avec l'hydrate.

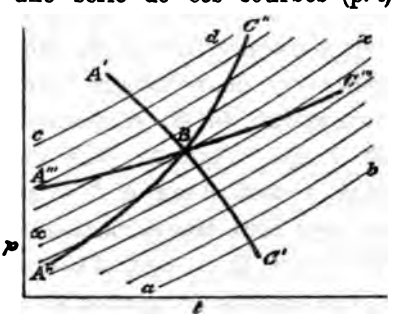


Fig. 1.

Si nous représentons dans la même figure (schématique) la courbe ABC qui exprime le rapport (p. t) pour l'équilibre des trois états, cette courbe aura en général une direction

différente de celles des courbes des solutions, et ses points d'intersection avec ces courbes indiqueront les concentrations du liquide coexistant avec l'hydrate pour tel ou tel point (p. t).

Trois cas différents sont possibles. Si la courbe est descendante (A'BC'), elle se dirige en élevant la température à des points de concentration inférieure [1]). Si au contraire elle est ascendante deux cas sont possibles: A''BC'' et A'''BC'''. Elle se dirige vers des points de concentration supérieure, en partant d'un point B à une température plus élevée, seulement si l'inclinaison de A''BC'' dans le point B est plus grande que celle de la courbe de la solution x. Elle prendra son cours vers des points de concentration inférieure si cette inclinaison est plus petite (A'''BC''').

Donc:

$$\text{si } \frac{dp}{dt}(8) > \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x (10) \text{ on a } \frac{dx}{dt} = +$$

$$\text{si } \frac{dp}{dt}(8) < \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x (10) \text{ on a } \frac{dx}{dt} = -$$

Nous allons maintenant calculer: $\frac{dp}{dt} - \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x$, expression qui aura le même signe que $\frac{dx}{dt}$. Je fais remarquer que les valeurs Q_x et Q_x^c dans les équations (10) et (8) ne sont pas égales. Il sera donc utile de transformer l'équation (8) de sorte que Q_x^c est remplacé par Q_x, afin de pouvoir soustraire (10) de (8), sans qu'il soit nécessaire de connaître ces deux valeurs distinctement. Remarquons que le numérateur de (8) représente la chaleur de transformation de 1 mol. d'hydrate dans une solution de x mol. de gaz dans 1 mol. d'eau et (c — x) mol. de gaz. On peut aussi partager cette transformation dans les trois phases suivantes: 1°. fusion de 1 mol. d'hydrate; 2°. dilution de ce liquide d'une quantité de solution de la composition 1 + x si grande, que la concentration résultante diffère fort peu de 1 + x;

1) Ce n'est qu'une expression nouvelle du fait général, que la concentration d'une solution de gaz diminue en élévant la température en même temps qu'on abaisse la pression.

3°. expulsion de $(c - x)$ mol. de gaz de cette solution. La chaleur nécessaire pour cette dernière réaction sera maintenant $Q_x (c - x)$. Si l'on désigne par $Q^c_{x\,\text{dil.}}$ la chaleur nécessaire pour la dilution d'une molécule d'hydrate fondu dans une grande quantité d'une solution $1 + x$, on a pour la chaleur de transformation :

$$Q = (Q_{fus.} + Q^c_{x\,\text{dil.}}) + Q_x (c - x)$$

En substituant cette valeur dans (8), et en soustrayant (10) on obtient:

$$\frac{dp}{dt} - \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x = p \frac{Q_{fus.} + Q^c_{x\,\text{dil.}}}{RT^2 (c - x)} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Le signe du second membre est donc en même temps le signe de $\frac{dx}{dt}$ (voir p. 342).

Par une transformation du premier membre, on obtient en outre une expression pour la grandeur de $\frac{dx}{dt}$.

En considérant $p = f(x, t)$ tandis que $x = \phi(t)$, on a

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dp}{dt} - \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_x = \frac{dx}{dt} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T.$$

En rapport avec (11) on obtient:

$$\frac{dx}{dt} = p \times \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \times \frac{Q_{fus.} + Q^c_{x\,\text{dil.}}}{RT^2 (c - x)} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Etant donné la concentration de la solution coexistante avec l'hydrate à une seule température, cette équation nous permet de calculer élément pour élément $\frac{dx}{dt}$, et de déterminer ainsi la concentration de la solution le long de toute la courbe de l'équilibre.

Pour ce calcul nous avons besoin des valeurs:

$$Q_{fus.} + Q^c_{x\,\text{dil.}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T.$$

Le rapport $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T$ est positif [1]), la concentration à température constante croissant avec la pression.

La chaleur de dilution $Q^c_{x\,dil.}$ peut être positive ou négative. Pour les hydrates de gaz le dernier cas se présente; c'est à dire qu'une solution de gaz développe de la chaleur en se mélangeant avec une autre solution, plus ou moins concentrée [2]). Il pourrait donc arriver que $Q_{fus.} - Q^c_{x\,dil.}$ devint

---

1) Du moins, aussi longtemps que x est plus grand que la concentration du liquide, qui a une tension minimum (voir T. IV, p. 106 la note).

2) Le signe de la chaleur de dilution dépend entièrement de la forme de la courbe, qui représente les chaleurs de combinaison. Mesurons sur l'axe OX le nombre des molécules de H_2O, combinées à 1 mol. de gaz, soit HBr. Soit $OA = m$, $OB = n$, $(HBr, mH_2O) = p$, $(HBr, nH_2O) = q$.

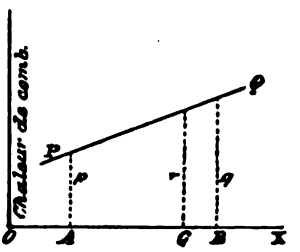


Fig. 2.

Si nous mélangeons maintenant a moléc. de la première composition avec b mol. de la seconde composition, la chaleur développée sera positive, zéro ou négative, à mesure que l'on aura:

$$a\,(HBr, mH_2O) + b\,(HBr, nH_2O) \lesseqgtr \Big((a+b)\,HBr, (am+bn)\,H_2O\Big) \quad (1)$$

Or si l'on prend $OC = \frac{am+bn}{a+b}$ ou bien $AC : BC = b : a$, l'ordonnée dans ce point (r) représentera la chaleur: $(HBr, \frac{am+bn}{a+b} H_2O)$. De sorte que l'équation (1) peut être remplacée par:

$$ap + bq \lesseqgtr \Big(a+b\Big)\,r$$

Si maintenant PQ est une droite, on a:

$$q - p : r - p = AB : AC = a + b : b.$$

ou $ap + bq = (a+b)\,r$; la chaleur de dilution est égale a zéro.

Si la courbe est convexe vers l'axe OX, on aura dans le point C une ordonnée $r' < r$, donc: $ap + bq > (a+b)\,r'$ et dans l'acte du mélange une quantité de chaleur sera absorbée, égale à:

$$(a+b)\,r' - (ap+bq)$$

Au contraire, si la courbe est concave vers l'axe OX — comme c'est le cas pour toutes les combinaisons des gaz avec de l'eau — on aura une ordonnée $r'' > r$, et une quantité de chaleur sera développée:

$$(a+b)\,r'' - (ap+bq)$$

négatif si $Q^c_{x\,\text{dil.}} > Q_{fus.}$ Or, dans les cas étudiés jusqu'ici, $Q^c_{x\,\text{dil.}}$ est très petit, et $Q_{fus.} - Q^c_{x\,\text{dil.}}$ reste positif, de sorte qu'on peut dire que le signe de $\frac{dx}{dt}$ dans l'équation (12) dépendra seulement de $(c - x)$:

Donc:	pour $c > x$	on a	$\frac{dx}{dt} = +$
	„ $c = x$	„ „	$\frac{dx}{dt} = \infty$
	„ $c < x$	„ „	$\frac{dx}{dt} = -$

En combinant ces résultats avec ceux, qui ont été obtenus dans le § 1, on voit que l'on peut distinguer trois branches de la courbe de l'équilibre pour les trois états. Si nous représentons par $Q_{diss.}$ la chaleur de dissolution $(Q_{fus.} + Q^c_{x\,\text{dil.}})$, ces trois branches sont signalées par les caractères suivants:

Branche I	$c > x$	$Q = +$ et $\frac{dp}{dt} = +$	$Q_{diss.} = +$ et $\frac{dx}{dt} = +$
„ II	$c < x$	$Q = +$ et $\frac{dp}{dt} = -$	$Q_{diss.} = +$ et $\frac{dx}{dt} = -$
„ III	$c < x$	$Q = -$ et $\frac{dp}{dt} = +$	$Q_{diss.} = +$ et $\frac{dx}{dt} = -$

Pour les points de transition entre ces branches on a:

point F (entre I et II)	$c = x$	$Q = Q_{fus.}$ $\frac{dp}{dt} = \infty$	$Q_{diss.} = Q_{fus.}$ $\frac{dx}{dt} = \infty$
„ T (entre II et III)	$c < x$	$Q = 0$ $\frac{dp}{dt} = 0$	$Q_{diss.} = +$ $\frac{dx}{dt} = -$

§ 3.

Construction de la courbe de l'équilibre.

Construisons maintenant cette courbe. Représentons encore une fois dans la figure une série de courbes pour des solution de concentrations différentes, croissant de ab à cd.

La branche I doit nécessairement avoir la forme repré-

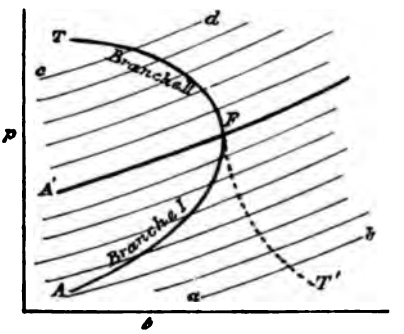


Fig. 3.

sentée par AF pour laquelle $\frac{dp}{dt} = +$ et $\frac{dx}{dt} = +$. Elle rencontre en F la ligne A'F de la solution à concentration $x = c$, et elle a dans ce point une tangente verticale.

La branche II pourrait avoir la direction FT ou FT' pour lesquelles $\frac{dp}{dt} = -$ et $\frac{dx}{dt} = -$; mais parce que sur toute la courbe II x reste $> c$, la seconde, qui se dirige vers des points de concentration diminuante, ne satisfait pas à cette condition. De sorte que FT représente la direction de la seconde branche, dont l'inclinaison diminue jusqu'au sommet T où $\frac{dp}{dt} = 0$.

La branche III pourrait avoir la direction TB′ ou bien

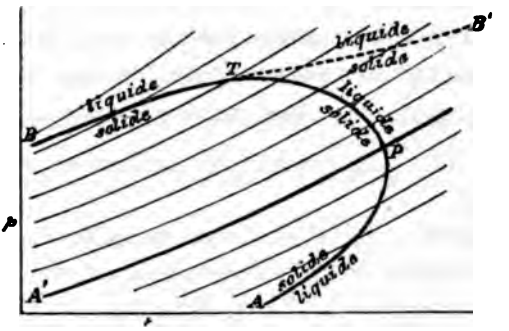


Fig. 4.

TB, pour lesquelles $\frac{dp}{dt} = +$ et $\frac{dx}{dt} = -$, tandis que $x > c$, du moins aussi longtemps que TB′ ne coupe pas A′F.

On peut arriver à une décision entre ces deux courbes au moyen du raisonnement suivant.

La courbe (p. t) de l'équilibre représente tous les points pour lesquels les trois phases coexistantes des deux corps sont seulement possibles. Chaque branche de cette courbe partage le champ en deux régions, dans l'une desquelles la solution peut seule exister en contact avec le gaz, dans l'autre le corps solide (hydrate). Or, il est facile de déduire pour le cas d'un hydrate de gaz, dans quel sens l'équilibre, qui existe dans un point de la courbe, se déplace par un petit changement de p ou de t.

I Etant donné une courbe (p. t) ascendante (AF ou BTB′). Supposons d'abord $c > x$ (AF). Faisons accroître la pression de dp à T constante. La concentration de la solution s'élèvera au-dessus de celle qui est coexistante avec l'hydrate. Il faut donc qu'une nouvelle quantité d'hydrate se forme, jusqu'à ce que la concentration coexistante soit rétablie. C'est à dire qu'on arrive par une augmentation isothermique de la pression dans la région de l'hydrate solide.

Supposons ensuite $x > c$ (BTB′). Appliquons encore une augmentation de la pression dp. La concentration du liquide

augmentera, et ne pourra se rétablir que par la fusion d'une quantité d'hydrate, qui a alors une concentration inférieure. Donc: pour $x > c$ on arrive par une augmentation isothermique de la pression dans la région du liquide.

On peut également considérer pour les deux cas $c \lessgtr x$ l'influence d'un changement de température dt à pression constante [1]).

Soit d'abord $c > x$ (AF). On opère un léger accroissement de la température. Pour revenir sur la courbe AF il faudra augmenter la pression. La transformation provoquée par l'accroissement de la température doit donc être telle, qu'elle est accompagnée d'une augmentation de la pression ; c'est à dire par une fusion partielle de l'hydrate, qui entrainera une formation de gaz, parce que $c > x$. C'est donc la solution qui augmente par un accroissement de la température. Si $c < x$, un raisonnement analogue conduira à un résultat contraire.

De sorte qu'en considérant, soit un changement léger de p, soit de t, on est conduit à une même situation des champs à côté des courbes:

$$\text{pour } c > x : \frac{\text{solide}}{\text{liquide}} : \text{ pour } c < x : \frac{\text{liquide}}{\text{solide}}.$$

II. Envisageons maintenant une courbe (p. t) descendante. On peut de nouveau distinguer $c > x$ et $c < x$ (TF). Des raisonnements analogues à ceux faits ci dessus pour des variations de dp ou de dt, conduisent aux résultats suivants:

$$\text{pour } c < x : \frac{\text{liquide}}{\text{solide}} : \text{ pour } c > x : \frac{\text{solide}}{\text{liquide}} \text{ [2])}.$$

---

1) Comparez une pareille démonstration, donnée par M. v. 'T HOFF (T. IV p. 416) pour l'hydrate $HBr.\,2\,H_2O$.

2) Une telle ligne ne peut être observée, parce qu'elle implique $\frac{dp}{dt} = -$ et $(c - x) = +$ donc: $Q = -$. Or, la chaleur nécessaire pour la fusion et pour l'expulsion de $(c - x)$ parties de gaz ne peut jamais être négative.

Les résultats obtenus [1]) sont déjà inscrits le long des courbes p. 347.

L'on voit qu'il n'y a pas de différence à cet égard entre TB et TB'. Cependant, si nous admettons TB' pour la direction de la troisième branche nous avons entre TF et TB':

---

1) On arrive encore aux mêmes résultats en supposant connu le signe de Q. P. e. pour une ligne ascendante, si $Q = +$, c'est à dire si la transformation de l'hydrate absorbe de la chaleur, et si l'on opère un accroissement de la température dt à pression constante, la chaleur amenée provoquera la fusion d'une partie de l'hydrate; donc on arrive par $+dt$ dans la région du liquide. Si $Q = -$, le contraire a lieu. Si l'on augmente p par dp, on revient sur la courbe par une élévation de température; la transformation provoquée par $+dp$ doit être telle, qu'elle est accompagnée d'une élévation de la température, c. à d. par une formation d'hydrate, si $Q = +$. Donc on trouve:

pour $Q = + : \frac{\text{solide}}{\text{liquide}}$ pour $Q = - : \frac{\text{liquide}}{\text{solide}}$. De la même manière on déduit pour une ligne descendante $\frac{\text{liquide}}{\text{solide}}$, si $Q = +$. Il fallait bien obtenir les mêmes résultats en supposant connu le signe de $c - x$ (dv) ou de Q, parce que la direction de la courbe $\frac{dp}{dt}$ dépend également du signe de Q et du signe de dv. Nous arrivons donc à la conclusion suivante:

$$\begin{matrix} Q = + \\ dv = + \end{matrix} : \frac{\text{solide}}{\text{liquide}} \qquad \begin{matrix} Q = - \\ dv = - \end{matrix} : \frac{\text{liquide}}{\text{solide}}$$

$$\begin{matrix} Q = + \\ dv = - \end{matrix} : \frac{\text{liquide}}{\text{solide}} \qquad \begin{matrix} Q = - \\ dv = + \end{matrix} : \frac{\text{solide}}{\text{liquide}}$$

Ces résultats, déduits par un raisonnement spécial pour le cas d'un hydrate de gaz, sont en accord avec les deux règles générales, données par M. Gibbs en 1875:

1°. Tout équilibre entre deux systèmes se déplace à température constante par une augmentation de la pression vers le système qui occupe le plus petit volume;

2°. Tout équilibre entre deux systèmes se déplace à pression constante par un abaissement de la température vers le système dont la formation dégage de la chaleur.

C'est cette seconde règle, que M. v. 't Hoff (Etude de Dyn. Chim. p. 161) a appliquée sons le nom de „principe de l'équilibre mobile" à plusieurs phénomènes chimiques et récemment au cas de l'hydrate $HBr.2H_2O$ (Rec. T. IV, p. 415).

au dessus, la région de l'état solide, en dessous, la région de l'état liquide; sans qu'on voie une raison pour admettre encore une ligne de démarcation entre TF et TB'. La même ambiguité se présenterait à gauche du point T.

Cette complication disparaît au contraire en admettant TB pour la direction de la courbe.

Alors la courbe se prolonge régulièrement de A par F et par T et elle embrasse par ses trois branches, AF, FT, TB, la région du corps solide.

Nous faisons remarquer que TB et FA ne se rencontreront pas au côté gauche de la figure, vu qu'en abaissant les températures les concentrations coexistantes varient en sens inverse [1]; la pression d'un point de BT doit rester toujours au-dessus de celle de AF pour une même température.

Nous pouvons donc considérer la courbe AFTB comme représentant le type de la courbe de l'équilibre de deux corps dans les trois états, solide liquide et gazeux.

Il peut arriver qu'une partie de cette courbe est rendue impossible par l'apparition d'un nouveau corps solide, ou bien par la liquéfaction du corps gazeux. Nous en verrons l'exemple dans les mémoires suivants.

---

1) A moins qu'en poursuivant FA à des températures plus basses, le signe de $Q_{fus} - Q^{c}_{dil.x}$ (p. 344) pût devenir négatif, et $\frac{dx}{dt} = -$ ou $\frac{dx}{-dt} = +$. Dans ce cas un point de rencontre ne serait plus impossible.

ERRATUM.

Dans la fig. 4 page 347, par erreur la lettre F a été changée en P.

Sur l'hydrate $HBr.2\,H_2O$.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

TROISIÈME MÉMOIRE [1]).

§ 1.

Equilibre de l'hydrate en présence du gaz et de sa dissolution.

Après l'exposé théorique, donné dans le mémoire précédent, il est utile de voir comment les conclusions auxquelles nous sommes conduits, s'accordent avec les observations sur l'équilibre de l'hydrate $HBr\,.\,2\,H_2O$ en présence du gaz bromhydrique et de sa solution. Dressons d'abord une table pour les valeurs de p, t, x (x exprimant ici le nombre des molécules de HBr sur 2 mol. H_2O dans la solution) qui appartiennent à cet hydrate, d'après les tables T. IV, p. 123 et 341, en omettant les valeurs pour la courbe BL, qui appartient à un autre hydrate, comme nous le verrons bientôt.

Ajoutons y encore les valeurs calculées pour la chaleur de transformation: Q (p. 334).

---

1) Voir ce Recueil T. IV, p. 108 et 331.

Conditions d'équilibre de $HBr . 2 H_2O$.

Points de la courbe AF	t	p	x	Q	Q	x	p	t	Points de la courbe FB
		cm.					atm.		
A	— 25°	0.1	0.78	5.22	3.04	1.0	0.7	— 11°.3	F
	— 21.8	1	—	—	—	1.048	1	— 11.5	
	— 18.9	3	0.84	—	2.43	1.083	$1^1/_4$	— 12.0	B″
	— 16.8	6	—	—	—	1.107	$1^1/_2$	— 12.6	
A′	— 14.6	12	0.891	3.98	—	—	$1^3/_4$	— 13.3	
	— 13.0	22	—	—	1.82	1.175	2	— 14.0	B′
	— 12.4	28	—	—	—	—	$2^1/_4$	— 14.8	
A″	— 12.0	34	0.952	3.36	1.49	1.225	$2^1/_2$	— 15.5	B
	— 11.6	44	—	—	—	—	—	—	
F	— 11.3	52	1.0	3.04	—	—	—	—	

Les valeurs (p. t) sont représentées par la courbe AFB fig. 4 de la planche, les valeurs (x . t), par la courbe AFB fig. 5 de la planche (x représente dans cette figure la quantité de HBr sur 1 partie de H_2O). Ces deux courbes remplissent parfaitement les conditions déduites p. 345 pour les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ et de $\frac{dx}{dt}$, et elles s'accordent avec les directions déduites p. 346 pour les deux premières branches de la courbe (p. t), qui exprime l'équilibre entre deux corps dans les états solide, liquide et gazeux.

Pour démontrer à quel point cet accord subsiste, nous allons calculer les valeurs $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ pour quelques températures, au moyens des équations (8) et (12), et les comparer avec les valeurs qu'on peut tirer des courbes fig. 4 et fig. 5, qui sont construites d'après les observations.

Choisissons d'abord le point A′. Substituons les valeurs connues pour ce point dans l'équation (8):

$$\frac{dp}{dt} = p \frac{Q_{fus.} + Q_x^c (c - x)}{RT^2 (c - x)}.$$

D'après les déterminations calorimétriques (voyez p. 334) nous avons $Q = Q_{fus.} + Q_x^c (c - x) = 3.04 + 0.94 = 3.98$ gr. cal. C'est la chaleur de transformation pour une molécule

d'hydrate en grammes (116.8); elle est égale à 425×3.98 KGM., ou 425×3980 KGM. pour 1 mol. en kilogrammes. R est la constante des gaz $= 846$ pour 1 mol. en kilogrammes. $T = 273 - 14°.6 = 257.4$.

$c - x = 1 - 0.891 = 0.109 =$ le nombre des molécules de HBr gazeux expulsé d'une molécule d'hydrate dans la transformation.

On obtient donc pour le point A':

$$\frac{\frac{dp}{p}}{dt} = \frac{dlp}{dt} = \frac{425 \times 3980}{846 \times 258^2 \times 0.109} = 0.276.$$

Calculons ensuite $\frac{dx}{dt}$ au moyen de l'équation (12):

$$\frac{dx}{dt} = p \times \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \times \frac{Q_{fus.} + Q^c_{x\,dil.}}{RT^2 (c - x)}.$$

Cherchons d'abord la valeur de la chaleur de dissolution: $Q_{diss.} = Q_{fus.} + Q^c_{x\,dil.}$. Elle se compose de la chaleur de fusion de 1 mol. $HBr . 2 H_2O$ ($Q_{fus.}$), et de la chaleur de dilution ($Q^c_{x\,dil.}$) de $HBr \approx 2 H_2O$ [1]) avec une grande quantité de la solution coexistante $0.78 HBr \approx 2 H_2O$ ou $HBr \approx 2.245 H_2O$. Pour calculer $Q^c_{x\,dil.}$ il suffit de prendre de la solution coexistante, une quantité telle, qu'après le mélange la composition n'en diffère que de $\pm$ 0.01 H_2O, parce que la variation de la chaleur de combinaison (HBr, $x H_2O$) n'est pas connue pour des différences plus petites. Nous mélangeons donc:

$$HBr \approx 2H_2O + 23.5(HBr \approx 2.245 H_2O) = 24.5(HBr \approx 2.235 H_2O).$$

La chaleur développée est égale à

$$24.5 (HBr, 2.235 H_2O) - 23.5 (HBr, 2.245 H_2O) - (HBr, 2 H_2O).$$

---

1) Je propose de désigner par le signe $\approx$ l'état de dissolution. A côté de ce signe il sera donc permis d'employer des coefficients non entiers pour exprimer la composition moyenne des complexes inconnus entre les molécules du dissolvant et du corps dissous; tandis que le point. est employé toujours pour les combinaisons solides.

En substituant les chaleurs de combinaison calculées pour — 15° (14.495, 14.52, 13.88 voyez p. 331) on obtient:

$$Q^c_{x\,\text{dil.}} = \pm\, 0.03 \text{ gr. cal.}$$

Cette quantité est fort petite [1]), parce que la courbe qui représente les chaleurs de combinaison diffère très peu d'une droite entre 2 H_2O et 2.25 H_2O (voyez p. 344 dans la note). Elle à le signe contraire à celui de la chaleur de fusion, donc:

$$Q_{\text{diss.}} = Q_{\text{fus.}} + Q^c_{x\,\text{dil.}} = 3.04 - 0.03 = 3.01 \text{ gr. cal.}$$

Pour les points A″, B″, B′ les valeurs de $Q^c_{x\,\text{dil.}}$ sont aussi tellement petites et si peu exactement connues, qu'on peut prendre pour le calcul

$$Q_{\text{diss.}} = Q_{\text{fus.}} = 3.04 \text{ gr. cal.}$$

R, T et (c — x) ont les mêmes valeurs que dans l'équation (8).

Restent donc les valeurs de p et de $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T$. On pourra mesurer dp par centimètres pourvu qu'on exprime p dans la même mesure. Pour le point A′ (t = — 14.6) p = 12 cm. La variation de x avec la pression à cette température peut être déduite de mes expériences sur la concentration des solutions de HBr. On trouve (Tome IV, p. 115, fig. 2) une courbe (x, t) pour la température de — 15°. En posant une règle tangente au point de cette courbe pour p = 12 cm., on lit son inclinaison sur l'échelle et trouve un accroissement de 0.1 partie de HBr dans la solution pour dp = 8 cm. On a donc $\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{-14.6} = \frac{0.1}{8}$.

---

1) Si la différence entre la composition de l'hydrate fondu et de la solution coexistante devient plus grande, $Q^c_{x\,\text{dil.}}$ peut acquérir une valeur notable. P. e., si la composition de la solution est HBr ≈ 3 H_2O, la chaleur de dilution de HBr ≈ 2 H_2O devient déjà 0.4 cal., et si elle est environ HBr ≈ 7 H_2O, $Q^c_{x\,\text{dil.}}$ devient égale à $Q_{\text{fus.}}$. Si l'on pouvait donc prolonger la courbe FA à une température assez basse, $Q_{\text{diss.}}$ deviendrait négatif et $\frac{dx}{dt}$ de nouveau positif.

En substituant toutes les valeurs, on obtient:

$$\frac{dx}{dt} = 12 \times \frac{0.1}{8} \times \frac{425 \times 3010}{846 \times 258^2 \times 0.109} = 0.031.$$

Au moyen des valeurs de p, t, x et Q nous avons donc calculé $\frac{dlp}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ pour le point A'.

Nous pouvons mesurer également ces valeurs sur les courbes (fig. 4 et fig. 5 de la planche) qui sont construites d'après les observations directes. Pour les points A' et A'' j'ai préféré mesurer le rapport $\frac{dp}{dt}$ sur la courbe AF fig. 3, p. 115, T. IV, qui est construite sur une échelle plus grande. Je trouve pour l'inclinaison de la tangente à — 14°.6:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{44}{12} = 3.66 \quad \text{donc} \quad \frac{dlp}{dt} = \frac{3.66}{12} = 0.30.$$

De la même manière on lit sur la courbe fig. 4 à — 14°.6:

$$\frac{dx}{dt} = 0.037.$$

J'ai fait les mêmes calculs pour les points A'', B'', B'. Je réunis les valeurs employées au calcul et les résultats des calculs dans la table suivante:

Points des courbes.	t	p	x	c — x	$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T$	Q	Q'	$\frac{dlp}{dt}$ calc.	$\frac{dlp}{dt}$ obs.	$\frac{dx}{dt}$ calc.	$\frac{dx}{dt}$ obs.
A'	—14°.6	12 cm.	0.891	+0.109	0.0125	3.98	3.01	0.276	0.30	0.031	0.037
A''	—12°	34 „	0.952	+0.048	0.0062	3.36	3.03	0.516	0.50	0.099	0.09
B''	—12°	95 „	1.083	—0.083	0.0038	2.43	3.03	0.216	0.28	0.098	0.11
B'	—14°	152 „	1.175	—0.175	0.0034	1.82	3.02	0.078	0.15	0.067	0.08

Excepté la valeur de $\frac{dlp}{dt}$ pour le point B', le calcul s'accorde très bien avec l'observation. Or, la valeur de Q pour ce point, ayant été déduite par extrapolation (p. 343), elle peut être acceptée comme étant trop petite. En tenant compte

des incertitudes inévitables, qui s'attachent à ces pénibles expériences, l'accord est en général très satisfaisant pour les deux premières branches de la courbe (p, t) de l'équilibre.

La courbe AF monte de plus en plus rapidement, à mesure que x se rapproche de c; parce que $(c - x) = dv$ diminue plus rapidement que Q. Au point F, x étant devenu égal à c, on obtient le point de fusion de l'hydrate sous sa propre tension et sans changement de composition. C'est également un point de la courbe des tensions du liquide $HBr \approx 2\ H_2O$.

Dès ce point, dans lequel la courbe a une tangente verticale [1]), elle se recourbe: $(c - x)$ et en même temps $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ deviennent négatifs. La courbe FB est concave envers l'axe des abscisses, parce que $\frac{dp}{dt}$ diminue en valeur absolue, à mesure que la température s'abaisse, $(x - c)$ augmentant et Q diminuant rapidement.

Au dessous de la courbe AF l'hydrate n'existe, ni au-dessus de FB. Ces faits s'accordent avec les conclusions, auxquelles nous étions parvenus p. 348. Ainsi la courbe AFB embrasse la région de l'hydrate solide.

Au contraire, la ligne BL (quoique $\frac{dp}{dt} = +$) ne peut représenter la troisième branche de la courbe de l'équilibre de $HBr . 2\ H_2O$, et cela pour plusieurs raisons concluantes.

D'abord je rappelle les concentrations des solutions qui correspondent aux points de cette courbe. D'après mes observations (T. IV. p. 341) on a pour la ligne BL $\frac{dx}{dt} = +$, tandis que la troisième branche exigerait (p. 345) $\frac{dx}{dt} = -$.

Je fais remarquer ensuite, qu'en partant d'un point de cette courbe on arrive d'après l'expérience [2]) dans la région du corps solide, en augmentant la pression ou en abaissant

---

1) La petite différence entre la température pour laquelle $dv = 0$ et $\frac{dp}{dt} = \infty$ et le point F (voir p. 340) est trop minime pour pouvoir être observée.

2) Voyez p.e. Tome IV, p. 120.

la température. ce qui s'accorde avec $\frac{dx}{dt} = +$, tandis que la branche III exige une situation des champs contraire.

M. VAN 'T HOFF (ce Rec. T. IV. p. 417) ayant supposé la dernière situation en déduisant de son théorème le signe de Q pour la branche BL, il me semble qu'il ne s'est pas aperçu que l'expérience était contraire à cette supposition. En outre la valeur de Q, déterminée pour la transformation de l'hydrate $HBr.2\,H_2O$ au point B, a été trouvée encore positive ($Q = 1.49$). Si c'était donc ce même hydrate qui existerait sur la courbe BL, Q serait positive du moins au commencement; tandis que la branche III (p. 345) exige $Q = -$.

Nous emprunterons (voir § 2) une dernière preuve à la direction de la courbe de fusion de l'hydrate sous des pressions élevées.

Toutes ces considérations, concordantes entre elles, ne permettent pas l'existence de l'hydrate $HBr.2\,H_2O$ au-dessus de BL. Au contraire la direction de la courbe, le signe positif de $\frac{dx}{dt}$ de même que la répartition des régions, trouveraient une explication acceptable si l'on admettait l'existence d'un autre hydrate, plus riche en HBr que la solution coexistante ($c' > x$).

Les expériences, décrites dans le mémoire suivant, ont confirmé cette supposition en démontrant l'existence d'un hydrate $HBr.H_2O$ au-dessus de la courbe CLBX (fig. 4 de la planche). L'apparition de ce corps nouveau rend impossible de prolonger la deuxième branche de la courbe de l'équilibre de $HBr.2\,H_2O$ au delà du point B. Ainsi le point T (pag. 345) ou $Q = 0$, et la troisième branche de la courbe $\left(Q = -,\ \frac{dp}{dt} = +,\ \frac{dx}{dt} = -\right)$ qui commencerait dans ce point, ne peuvent être réalisés. La région de l'hydrate $HBr.2\,H_2O$ est donc comprise entre AFBC. Les courbes AF et FB la séparent du champ de la solution, la courbe CB du champ de l'hydrate $HBr.H_2O$.

§ 2.

Equilibre de l'hydrate en présence de la solution seule [1]).

Dans le § précédent nous avons envisagé l'équilibre de l'hydrate en présence du gaz et de sa dissolution, et nous avons vu que la concentration de la dissolution coexistante pouvait acquérir des valeurs plus grandes ou plus petites que la concentration de l'hydrate $HBr.2H_2O$.

Nous avons obtenu une série de températures dans lesquelles l'hydrate peut coexister avec une solution de concentration distincte, sous la pression du gaz bromhydrique. La température maximum (— 11°.3) a été obtenue avec la solution de la même composition que l'hydrate. Pour des températures plus basses deux solutions différentes sont possibles pour chaque température, chacune sous une pression distincte.

Qu'on suppose maintenant qu'on enlève le gaz, mais qu'on maintienne la même pression, de sorte que l'hydrate et la solution coexistante remplissent le volume entier. Alors se présente la question: quel sera l'équilibre entre ces deux états en variant la pression. Il est clair qu'on ne peut diminuer la pression; car alors une partie du gaz s'échapperait de nouveau de la solution, ce dont la concentration serait diminuée. Au contraire on peut librement élever la pression, d'où il résultera que la température de transformation de l'hydrate sera modifiée.

Le cas le plus simple est celui, dans lequel la solution a la même composition que l'hydrate. La composition du liquide reste alors la même, quelle que soit la quantité de l'hydrate qui entre en fusion. L'on peut comparer entière

---

1) J'ai fait usage dans ce § de plusieurs indications de M. v. d. Waals.

ment cette transformation à la fusion d'un corps non composé et appliquer la formule (p. 336):

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv} \text{ ou } \frac{dt}{dp} = T\frac{dv}{Q}$$

qui exprime le déplacement du point de fusion par la pression. Si l'on prend $dp = 10334$ k°, dt représente l'élévation du point de fusion par l'accroissement d'une atmosphère dans la pression. On a dans le cas présent:

$T = 273 - 11.3 = 261.7.$

$Q =$ chaleur de fusion $= 3040$ cal. pour $HBr . 2 H_2O$ en kilogr. $(116.8) = 425 \times 3040$ KGM.

$dV =$ différence des volumes en M^3 de 116.8 K^0 d'hydrate et de $HBr \approx 2 H_2O$; d'après les poids spécifiques (T. III, p. 344) elle est égale à $\frac{0.1168}{1.89} - \frac{0.1168}{2.11} = 0.00645.$

On a donc:

$$dt = 10334 \frac{261.7 \times 0.00645}{425 \times 3040} = 0^{\circ}.0135.$$

J'ai vérifié cette valeur par l'expérience en préparant dans un tube à compression de l'appareil de M. Cailletet une quantité d'hydrate de la manière décrite Tome IV, p. 116 [1]), et en déterminant les points de fusion sous des pressions élevées.

J'obtins les résultats suivants:

---

1) Pour obtenir une composition $HBr . 2 H_2O$ aussi exacte que possible, je saturai la couche d'eau à $-5°$, fis cristalliser à $-15°$ en frottant les parois, après quoi la pointe effilée fut scellée. La quantité de gaz dans la pointe était insignifiante (< 0.3 cc.) et fut dissoute aussitôt que la fusion commença.

Points de fusion de $HBr . 2 H_2O$ dans un liquide de la même composition.

p	t	dt pour dp = 1 atm.
3/4 atm.	— 11°.3	
25 „	— 11.0	0°.012
50 „	— 10.6	0.016
100 „	— 9.8	0.016
200 „	— 8.5	0.013

Il y a donc une concordance très satisfaisante entre le calcul et l'expérience. La courbe de fusion FY, qui représente ces valeurs s'élève en partant du point F (fig. 4) presque perpendiculairement. Elle présente la limite extrême de la région de l'hydrate. A sa droite se trouve la région du liquide.

Le fait, que la plus grande partie de la courbe BL se trouve dans ce champ, donne une preuve décisive que le corps solide qui existe sur cette courbe, ne peut être l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (voir p. 356).

Envisageons maintenant l'équilibre de l'hydrate au sein d'une solution de composition différente, soit plus ou moins concentrée (le gaz étant toujours exclus). Dans ce cas, une détermination expérimentale du déplacement du point de fusion par un accroissement de la pression serait fort difficile. La composition du liquide étant différente de celle de l'hydrate, elle ne restera constante que lorsque la quantité de ce dernier reste la même. Il serait donc nécessaire d'opérer avec une grande quantité de la dissolution, dans laquelle se trouverait une petite quantité d'hydrate, qu'on ferait fondre et recristalliser sous des pressions différentes, car alors le changement de la composition du liquide sera négligeable. Il n'est pas difficile de calculer ces déplacements au moyen de l'équation employée déjà pour le cas où la composition du liquide était égale à celle de l'hydrate.

Seulement les valeurs de Q et de dV doivent être

un peu modifiées. Q représentera alors la chaleur de fusion de $HBr . 2 H_2O$ dans une solution $HBr \approx xH_2O$. Elle est égale (voir p. 354) à $Q_{fus.} - Q^{c}_{r}$. L'accroissement du volume pourra également se composer de deux termes: 1°. la différence des volumes de l'hydrate solide et fondu, 2°. la différence du volume occasionnée par le mélange de $HBr \approx 2 H_2O$ avec une grande quantité de $HBr \approx xH_2O$.

Suivant les valeurs pour les volumes spécifiques des solutions de HBr [1]) le mélange de deux liquides de différentes concentrations donne toujours lieu à une diminution de volume; dV est donc plus petite que dans le cas d'une simple fusion. A mesure qu'on considère l'équilibre dans des solutions pour lesquelles x diffère de plus en plus de 2, les valeurs pour Q et dV dans l'équation pour dt deviennent toujours plus petites. Cependant les directions des courbes de fusion, qu'on peut calculer pour les points de la courbe AFB (fig. 4), seront peu différentes de celle de la courbe FY.

Comme ces courbes se dirigent toutes vers des températures plus élevées en augmentant la pression, on pourra maintenir l'hydrate à — 11°.3 et même à des températures plus élevées en présence d'une solution quelconque, si la pression est réglée convenablement. Cette pression sera d'autant plus forte que la concentration du liquide (x) diffère, dans l'un ou dans l'autre sens, de celle de l'hydrate. Si les courbes de fusion sont connues pour différents degrés de concentration du liquide, on pourra choisir des valeurs de p, qui correspondent à une même température, et représenter par une nouvelle courbe les valeurs (p, x) correspondant à cette température. Cette courbe [2]) aura en général la

1) On peut les déduire des poids spécifiques, communiqués Tome III, p. 344.

2) Si l'on envisage la quantité de $HBr . 2 H_2O$, qui peut se former du HBr contenu dans les liquides le long des courbes I et II, cette quantité diminue par la pression. En vérité la solution qui contient moins de HBr que l'hydrate devient plus faible par une augmentation de la pression (branche I); la solution qui contient plus de HBr que l'hydrate, devient plus riche (branche II).

forme représentée dans la figure ci-jointe, dans laquelle l'ordonnée du point B est égale à la pression lorsque l'hydrate coexiste avec une solution $HBr \backsim 2 H_2O$. La branche I représente les pressions lorsque l'hydrate coexiste avec des solutions moins concentrées, la branche II pour les solutions plus concentrées.

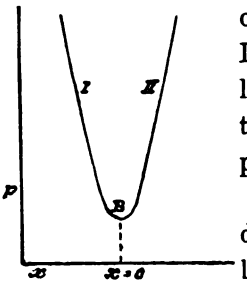


Fig. 5.

Si l'on construit ces courbes pour des températures successives, et qu'on les range dans l'espace suivant un axe des températures, on obtiendra une surface courbe qui représente tous les points d'équilibre (p, t, x) entre l'hydrate et des solutions de différentes concentrations.

Si l'on représente également par une surface les points (p, t, x) lorsque la pression est exercée par le gaz bromhydrique, (et non par une force extérieure) cette surface donnera les pressions les plus petites sous lesquelles une solution pourra exister à une température quelconque.

La courbe d'intersection de cette surface avec la surface d'équilibre de l'hydrate représentera donc les points (p, t, x) pour l'équilibre de l'hydrate, la solution et le gaz. C'est une courbe à double courbure. Les deux courbes AFB, qui représentent les valeurs (p, t) et (x, t) (fig. 4 et 5), ne sont donc autres que les projections de cette courbe dans l'espace sur les plans (p, t) et (x, t).

Ces variations ne peuvent être occasionnées toutes deux, que par une déposition de l'hydrate. Ainsi sa solubilité diminue à température constante par une augmentation de la pression.

Ce résultat est analogue à celui que M. Sorby (Proc. Royal Soc. XII, 539 (1863)) a obtenu avec le sel AzH_4Cl, dont la dissolution, comme celle de $HBr . 2 H_2O$, est accompagnée d'une dilatation.

Pour la plupart des sels le cas inverse se présente, il y a diminution du volume lors de la dissolution, et la solubilité est augmentée par la pression. Cette règle, vérifiée par quelques observations de M. Sorby, est une conséquence nécessaire de la direction des courbes de fusion à concentration constante, qui sont descendantes si dV est négatif.

Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $HBr.H_2O$.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

---

§ 1.

Recherche de l'hydrate.

Les considérations théoriques (p. 357) m'ont contraint à soumettre à une révision les expériences, qui m'avaient fait admettre l'existence d'un seul hydrate, aussi bien dans les points de la courbe AFB, que dans les points de BLX. C'étaient surtout les expériences, décrites T. IV. p. 116 et 118, qui m'avaient mené à conclure, qu'il n'y avait pas formation d'un autre hydrate, contenant une quantité plus grande de HBr que l'hydrate connu, au-dessus de BL.

Je répétai les observations dans un appareil qui permettait d'employer une plus grande quantité d'hydrate, et je mesurai exactement le gaz, afin d'observer s'il y avait absorption de gaz, au moment où la formation du nouvel hydrate dut avoir lieu. A cette fin, j'employai l'appareil décrit T. IV. pag. 335 et 336. Je préparai une quantité d'hydrate $HBr.2\,H_2O$ distribuée en couche mince sur la paroi de la boule C; je remplis la burette avec le gaz et mesurai son volume à des pressions de plus en plus élevées — la boule étant maintenue à une température constante. Tant que cette température restait au-dessous de — 15°.5 (point B), le volume qu'occupait le gaz correspondait à peu près à la pression exercée.

Comme preuve je donne une partie de trois séries d'observations, faites avec des quantités différentes d'hydrate et de gaz.

— 29°			— 20°			— 17°		
p en mm.	V en c.c.	$\frac{pV}{760}$	p en mm.	V en c.c.	$\frac{pV}{760}$	p en mm.	V en c.c.	$\frac{pV}{760}$
1366	11.53	20.72	790	107.24	111.5	772	21.74	22.08
1780	9.09	20.34	1564	54.1	111.3	1377	12.12	21.96
2160	7.05	20.04	1944	43.34	110.9	1788	9.26	21.79
2918	5.15	19.77	3090	27.2	110.6	2923	5.41	20.80
3642	4.03	19.31	3795	21.99	109.4	3664	4.33	20.88

Les quantités d'hydrate dans la boule qui se trouvaient exposées au gaz, variaient entre 200 en 1500 milligrammes. Tantôt la quantité de gaz était suffisante pour transformer l'hydrate en un corps nouveau $HBr.H_2O$; tantôt elle était trop petite. Dans l'un et l'autre cas le résultat était le même. L'hydrate restait toujours solide et malgré une pression de 5 atm. l'absorption de gaz, si elle avait lieu, était insignifiante [1]). Jusqu'ici mes expériences antérieures furent donc confirmées.

---

1) Une partie de la diminution du volume pouvait encore être attribuée à la condensation anormale, au voisinage de la liquéfaction du gaz; tandisque 100 mgr. d'hydrate $HBr.2H_2O$ auraient exigé 40 cc. environ de gaz pour la transformation en $HBr.H_2O$.

Qu'il y a eu vraiment une légère absorption découle de l'expérience suivante. J'ai préparé de la manière décrite pag. 370 dans un tube à boule monté d'un robinet armé une quantité d'hydrate $HBr.2H_2O$ et une couche d'acide bromhydrique liquide. Je les ai maintenues pendant 3 heures à des températures au-dessous de —15°.5, et j'ai ouvert ensuite le robinet après refroidissement jusqu'à —30°. L'acide bromhydrique en excès s'échappa. L'hydrate $HBr.H_2O$, s'il s'en est formé, pouvait subsister. L'analyse donna:

0.3364 gr. H_2O
0.817 „ HBr

On calcule qu'il y a 61 mgr. de trop pour $HBr.2H_2O$; de sorte que 3% seulement de l'hydrate a été transformé en $HBr.H_2O$ pendant trois heures de contact avec l'acide bromhydrique liquide.

En élevant la température au-dessus de — 15°.5 les phénomènes décrits Tome IV. p. 120 se présentaient de nouveau. La fusion entre aussitôt que la pression s'élève au-dessus de la courbe FB; la solidification rentre si elle est accrue jusqu'à un point correspondant de la courbe BL. Mais tandis que dans les expériences, décrites dans mon premier mémoire, la fusion observée fut aussitôt arrêtée par un changement convenable de la température ou de la pression, je m'empressai maintenant d'observer le changement d'état dans son progrès.

Prenons la température de — 14°. Sous une pression de 2 atm. la fusion de l'hydrate $HBr . 2 H_2 O$ commence, accompagnée immédiatement d'une absorption de gaz. Tant que la fusion n'est pas accomplie, la pression ne peut être élevée davantage. L'hydrate est transformé en une solution qui, suivant la table Tome IV. p. 341 contient 2.635 parties de HBr dans 1 p. d'eau, ou bien est composée d'après le rapport moléculaire $1.17 HBr \approx 2 H_2O$.

Si l'on élève davantage la pression, l'absorption de gaz par la solution formée se continue jusqu'à ce que la pression ait atteint une valeur de 3 atm. A ce moment apparait de nouveau un corps solide. La formation de ce même corps a pu être observée quelquefois même avant la disparition totale de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$, lorsqu'on élevait brusquement la pression du gaz. Il se forme alors à la surface du liquide et aux parois en-dessus; mais disparait aussitôt que la solution, renfermant encore des cristaux de $HBr . 2 H_2O$, est agitée. Ce corps ne peut donc pas coexister avec l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ au sein d'une même solution (excepté au point B comme nous verrons plus loin). C'est une preuve décisive qu'il faut lui attribuer une composition différente. La quantité de ce corps n'augmente que lorsqu'on continue à comprimer le gaz. Cependant, tant que la solution n'est pas entièrement recristallisée, la pression redescend toujours jusqu'à 3 atm. Il résulte donc de ces expériences, que la quantité de HBr renfermée dans ce corps

solide doit être plus grande que la concentration de la solution à — 14° et à 3 atm. Or, celle-ci contient suivant la table de p. 341 Tome IV 2.80 parties de HBr sur 1 p. d'eau, soit 1.24 HBr ≈ 2 H_2O.

Si l'on élève la température lorsque l'hydrate est accompagné d'une partie de la solution, on voit disparaître une partie des cristaux en même temps que la tension s'accroit jusqu'au point de la courbe BL correspondant à la température nouvelle.

Mes expériences précédentes ayant fait voir que la concentration de cette solution s'accroit avec la température, nous rencontrons ici une nouvelle preuve que l'hydrate solide doit être plus riche en HBr que la solution coexistante; car seulement dans ce cas une partie de cet hydrate, en fondant et en se mélangeant avec la solution présente, peut élever sa concentration à un tel point que l'autre partie de l'hydrate peut subsister à une température plus élevée [1]).

---

1) A la fin de ce mémoire il sera nécessaire que j'explique encore, comment il a été possible que je n'ai pas découvert l'hydrate nouveau dans mes expériences précédentes (Tome IV, p. 115 etc.). Toutes les fois que j'ai opéré à une température constante, j'ai observé (p. 120) la fusion en augmentant la pression au-dessus de FB, et la recristallisation lorsque la pression s'élévait au-dessus de BL; mais, comme les cristaux des deux hydrates ont tout à fait le même aspect et que la formation du nouvel hydrate au dessus de — 15°.5 n'est jamais en retard, aussitôt que les conditions de son existence sont remplies, je n'avais reçu alors aucune indication de l'existence de deux corps différents.

D'ordinaire j'opérais cependant d'une manière différente. Une fois un point de fusion à pression constante observé, j'arrêtais son progrès par un changement convenable de la pression, je refroidis de nouveau au-dessous de — 15° et je changeais la pression pour observer ensuite un nouveau point de fusion. Si je partais d'un point de BL à un point de BF, la transformation de HBr . H_2O en HBr . 2 H_2O avait donc lieu au-dessous de — 15°.5, c. a. d. dans la région où tout reste solide, de sorte que le changement d'état n'était pas visible. Si je changeais la pression dans le sens inverse, et que la transformation de HBr . 2 H_2O en HBr . H_2O avait lieu au-dessus de — 15°.5 (p. 54), j'aurais dû voir, qu'en passant à cette température, les cristaux présents entrassent en fusion, pour faire place à de nouveaux cristaux. Or je n'ai jamais rien vu de pareil. Il faut donc, soit: que la transformation

J'ai répété ces expériences à d'autres températures avec le même résultat. Quelquefois j'ai pris pour point de départ, non pas l'hydrate $HBr.2H_2O$ mais une dissolution au-dessus de — 11°.3. En élevant la pression jusqu'au point correspondant de la courbe BL, le nouvel hydrate ne tardait jamais d'apparaître. Il est donc clair, que toute la courbe BL et la branche LX à peu près verticale qui commence à ce point, appartiennent au nouveau corps.

Au point L correspond une dissolution qui renferme déjà 3.43 parties de HBr, ce qui donne la composition: $1.53\,HBr \approx 2\,H_2O$. L'hydrate doit être encore plus riche en HBr. Restait à déterminer sa composition et à examiner s'il ne pourrait exister à des températures au-dessous de — 15°.5.

---

§ 2.

Composition de l'hydrate.

La solution de ce problème eut été impossible sans l'invention d'un arrangement, qui permet de fermer un robinet

---

d'une quantité de cristaux tellement minime que celle que j'ai maniée dans ces expériences, ait lieu déjà au-dessous de — 15°.5; soit que cette transformation, ayant lieu à — 15°.5, marche si vite, qu'on ne peut observer l'état liquide intermédiaire. Restent les expériences dans lesquelles, étant sûr de partir du corps $HBr.2H_2O$, je pus mesurer le volume du gaz, en passant de la courbe FB à la courbe BL. Ce sont les expériences des pages 116 et 118. Dans la dernière la quantité de HBr n'aurait même pas suffi pour transformer entièrement le second hydrate, et l'absorption de gaz aurait dû être assez visible, si ce n'est que dans la pointe *d* du tube s'était rassemblée peu à peu une quantité de solution qui échappait à la cristallisation et restait inaccessible au gaz par une couche d'hydrate superficielle.

Dans l'expérience de p. 116 je n'ai pas vu s'échapper une partie de la solution. Il se peut cependant qu'elle ait subsisté entre le verre et une couche d'hydrate; de sorte que l'absorption ait été moindre que n'exigeait la transformation complète, tandis que le rèservoir cd ne permettait pas de mesure exacte.

en verre sous des pressions de 3 atmosphères et au-dessus. Un tel arrangement [1]) qui m'a mis à même d'ouvrir et de fermer le robinet à volonté, même sous une pression de 10 atmosphères, a été inventé par M. le Professeur KAMERLINGH ONNES.

Je m'en suis servi de la manière suivante. J'ai inséré le robinet avec son armature en cuivre au-dessous du point f dans la figure p. 335, T. IV.

J'ai formé une quantité d'hydrate $HBr . 2 H_2O$ ou d'une solution saturée à une basse température, dans la boule C, et j'ai rempli la burette avec le gaz bromhydrique, tout comme je l'ai décrit pag. 336. La burette avait cette fois une capacité de 100 cc. Lui donner un volume plus grand n'est guère praticable, vu le poids considérable qu'il atteint lorsqu'il se remplit de mercure. Une partie seulement de ces 100 cc. peut être comprimée dans l'espace au-dessous du robinet, vu qu'on ne peut faire monter le mercure plus loin que f et qu'il reste donc un espace nuisible de h jusqu'au robinet, qui d'ordinaire mesurait $\pm$ 3 cc. En outre il restait

---

1) L'armature en laiton fig. 6 de la planche consiste en deux parties. La première est fixée autour de la tubulure. Elle se compose de deux petites tiges cylindriques *c* et de deux disques circulaires *a* et *b* ayant des ouvertures munies d'un anneau en cuir, pour faire passer le robinet. Ils sont serrés contre le verre au moyen de deux petites vis, qui lient le disque *a* aux tiges cylindriques.

Le disque *b* est fixe, et muni à son bord extérieur d'un pas de vis, au moyen duquel il peut être lié à l'anneau *d*. Cet anneau lui-même n'est pas fixé sur *e*, mais embrasse par ses bords un disque *b'* (non visible) un peu plus petit que *b*, et qui est uni aux extrémités *e* au-moyen de deux petites vis. Le disque *b'* a également une ouverture pour faire passer le manche du robinet.

Cela étant fait, l'anneau *d* est vissé sur *b*; ainsi les deux parties de l'armature sont liées, le disque *b'* étant enfermé entre *d* et *b*. Cependant la seconde partie reste mobile, dans ce sens, qu'elle peut tourner autour de son axe. En mouvant la vis *g* on fait avancer la pièce *f*, qui est munie d'une rainure, jusqu'à ce qu'elle embrasse le manche du robinet. En tournant la pièce *f*, le robinet suit son mouvement. La vis *g* permet d'enfoncer le robinet à mesure que la pression dans l'appareil l'exige; tandis que l'écrou *h*, qu'on visse contre l'étrier, l'empêche de reculer.

au-dessous du robinet un volume de 6 à 8 cc. sous une pression de ± 3 atm., exigée par l'hydrate formée dans C. Une quantité de 100 mgr. d'eau transformée en hydrate $HBr . 2 H_2O$, exige déjà ± 65 cc. de gaz pour se convertir en $HBr . H_2O$. Une seule burette suffit donc à peine pour cette quantité. Pour préparer une quantité plus grande du nouvel hydrate j'ai donc — après avoir fait absorber tout le gaz possible à une température au-dessus de — 15° — fermé le robinet, ouvert de nouveau la pointe h, et rempli la burette une seconde fois de gaz bromhydrique. La pointe h étant fermée, le gaz pouvait être comprimé dans l'espace au-dessous du robinet et absorbé de nouveau, et ainsi de suite. J'eus soin d'agiter la solution dans C lors de l'absorption, afin de la convertir aussi complètement que possible dans le nouvel hydrate. Lorsque toute la masse était devenue solide, je fis descendre la température quelque peu au-dessous de — 14° et je maintins la pression environ à 3 atm., de sorte que les cristaux ne pouvaient se dissocier et que pourtant le gaz libre exerçait la plus petite pression possible. Alors je fermai le robinet, et coupai le tube en dessus.

Pour déterminer la quantité de HBr renfermée dans l'appareil, je fis écouler une quantité de 1 à 2 gr. d'eau dans le tube au-dessus du robinet. Au moyen de l'armature je parvins à ouvrir le robinet assez lentement pour faire absorber par cette couche tout le gaz en excès; bientôt la solution fut aspirée dans la boule. Celle-ci fut écrasée dans de l'eau, et son contenu titré. La quantité du gaz libre fut calculée d'après la pression, la température et le volume et soustraite de la quantité trouvée.

Analyses.

	H_2O en milligr	HBr total.	HBr gazeux.	HBr dans l'hydrate.	Composition de l'hydrate.
I.	66.6	268.3	57.3	210.5	0.70 $HBr . H_2O$
II.	527.0	2037.	105.	1932.	0.815 $HBr . H_2O$
III.	321.2	1431.	94.	1337.	0.93 $HBr . H_2O$
IV.	282.7	1230.7	23.4	1207.3	0.95 $HBr . H_2O$

La dernière analyse est faite d'une manière différente. Les analyses I—III m'avaient appris, qu'il est fort difficile de convertir toute la solution en hydrate; et cette solution, ayant une concentration inférieure de beaucoup, influence donc notablement sur le résultat de l'analyse. Dans l'analyse IV j'ai donc saturé l'eau à — 10°, et j'ai introduit (grâce au robinet armé) une telle quantité de gaz HBr qu'il y avait dans la boule une bonne quantité d'acide bromhydrique liquéfié. Je fermai le robinet, coupai le tube, fis fondre l'hydrate dans un bain de 0° et recristalliser à — 5° en agitant violemment. La cristallisation eut donc lieu dans une solution aussi concentrée que possible et en présence d'un excès d'acide liquide. Je refroidis ensuite la boule à — 30°. La tension de l'hydrate est inférieure à 76 cm. à cette température (voyez p. 373). En ouvrant donc le robinet, tout l'acide bromhydrique liquide se volatilisa, l'hydrate restant intact sous une couche de gaz à une pression de 1 atm. Cette quantité fut donc réduite dans cette expérience au minimum. Je coupai ensuite le tube au-dessous du robinet et y fis écouler une quantité connue (+ 1.5 grammes) d'eau (voyez p. 336 Tome IV).

Par ce moyen le tube put être pesé sans perte de gaz. Le titrage fait, il put être repesé et ainsi j'obtins non seulement la quantité de HBr mais encore le poids de l'eau contenue dans l'appareil. Il monta à 282.7 mgr. tandis que j'avais introduit au commencement 288 mgr. Cette perte de 5.3 milligr. est probablement due au courant de gaz, qui a dû emporter une faible portion de l'eau. Cette quantité n'a pu être mise en ligne de compte dans les analyses I—III.

L'analyse IV offre donc la meilleure garantie pour un bon résultat. En vérité elle présente la quantité la plus grande de HBr, qui ait été trouvée. Je n'hésite donc pas à attribuer au nouvel hydrate la composition:

$$HBr . H_2O.$$

---

§ 3.

Limites de l'existence de $HBr.H_2O$.

Au-dessus de la température de — 15°.5, les limites de l'existence du nouvel hydrate sont déjà données dans les valeurs correspondantes de température et de pression que j'avais attribuées auparavant à l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ (voir le tableau p. 123 Tome IV).

Ces valeurs avaient été obtenues en déterminant le point de fusion à pression constante. J'ai déjà remarqué (p. 365) que j'ai observé les mêmes limites en opérant de la manière inverse, c. a. d. en maintenant la température constante et en mesurant la pression, qui s'établit dans l'espace au-dessus d'un mélange de l'hydrate et de sa solution. Cependant les valeurs observées dans plusieurs expériences présentent d'ordinaire une différence qui peut s'élever à quelques centimètres. On ne peut y remédier, vue la longue durée de ces pénibles expériences pendant laquelle le mercure continue à attaquer l'acide bromhydrique. La quantité d'hydrogène développée, qui influence la pression qu'on mesure, varie notablement dans les diverses expériences. Je donne ici encore le résultat de deux expériences dans lesquelles j'ai abaissé la température au-dessous de — 15.°5.

Tension de $HBr . H_2O$ en présence d'une solution.

t	I	II
	p	p
— 12°	2830 mm.	— mm.
— 14°	—	2250
— 15°	2180	2090
— 15.°5	1953	—
— 16°	1833	1920
— 17°	1732	1788
— 18°	—	1685

Dans ces deux expériences, comme dans plusieurs autres, j'ai vu l'hydrate augmenter au sein de la solution en abaissant la température. Arrivée environ à — 18° la solution se prit toujours en une masse solide. Or, il est clair qu'en descendant au-dessous de — 15°.5 on passe dans la région où peut exister aussi l'hydrate $HBr . 2 H_2O$. Cet hydrate reste donc à l'état de surfusion jusqu'à environ — 18°. Grâce à cette circonstance on obtient une preuve visible de la diversité des deux hydrates.

Une fois obtenu, l'hydrate à $2 H_2O$ ne fond qu'au-dessus de — 15°.5. Au-dessous de cette température on ne peut avoir en équilibre stable que les deux hydrates solides $HBr . H_2O$ et $HBr . 2 H_2O$.

Nous avons rencontré pareil cas auparavant (Tome IV p. 367) avec les combinaisons du bromure d'ammonium et l'ammoniaque. Le corps $AzH_4Br . 3 AzH_3$ solide peut exister au sein d'un liquide qui contient une quantité moindre de AzH_3. En abaissant sa température jusqu'à + 6°.6 ce liquide se prend en une masse solide des deux corps avec $3 AzH_3$ et avec $1 AzH_3$. On peut également y comparer la formation de la glace dans les solutions qui accompagnent les hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 (voyez T. IV p. 65).

J'ai essayé de déterminer aussi les tensions de l'équilibre de $HBr . H_2O$ en présence de $HBr . 2 H_2O$ solide et du gaz. Déjà dans les expériences de p. 365 j'avais constaté l'existence d'une limite de la pression, au-dessous de laquelle le corps solide émettait du gaz. Mais l'appareil décrit pag. 363, ne se prêtait pas à mesurer un équilibre qui s'établit fort lentement. Je l'employai donc seulement pour saturer une grande quantité (300 à 650 mgr.) d'eau à — 10° avec une telle quantité de HBr que l'hydrate $HBr.H_2O$ prît naissance.

Je fermai le robinet armé (p. 368), je coupai le tube entre e et f et je le soudai à un tube étroit manométrique B, qui était lié par un épais tube en caoutchouc à un réservoir de mercure (voyez fig. 7 de la planche). Le tube manométrique n'avait qu'une capacité de 20 cc. Il fut rempli de gaz bromhydrique,

le mercure se trouvant en f. Cela fait, je plongeai la boule C dans un mélange réfrigérant de — 30° et fis recristalliser son contenu en agitant violemment, de sorte que j'obtins une couche solide sur toute la paroi, composée d'un mélange des deux hydrates.

En ouvrant le robinet l'équilibre ne s'établit que fort lentement. Chaque détermination exigeait une heure. Encore cet équilibre ne pouvait être atteint qu'en allant d'une température plus basse à une plus haute, vu que l'absorption du gaz émis en abaissant la température était à peu près nulle (voyez les remarques p. 364).

Voici le résultat de trois expériences :

Tensions de $HBr . H_2O$ solide en présence de $HBr . 2 H_2O$ solide et du gaz.

	I	II	III
t	p	p	p
— 28°	780 mm.	—	—
— 26°.4	—	835 mm.	—
— 25°.2	862 mm.	—	—
— 23°	—	1051 mm.	—
— 22°	1105 mm.	—	—
— 20°	—	1335 mm.	1320 mm.
— 19°	1358 mm.	—	—
— 18°	—	1533 mm.	1592 mm.
— 17°	—	—	1700 mm.
— 16°	—	1795 mm.	1820 mm.
— 15°.5	—	1950 mm.	1965 mm.

Il reste encore ici des écarts, qui s'expliquent tant par le dégagement de l'hydrogène que par l'incertitude qui règne dans chaque observation sur la fin de l'équilibre. Les valeurs moyennes sont représentées par la courbe CB (fig. 4 de la planche) qui rencontre BL au point de fusion de $HBr . 2 H_2O$ en présence de $HBr . H_2O$. Je réunis maintenant les valeurs qui me semblent les plus probables dans le tableau suivant; dans lequel x représente la quantité de HBr sur 1 p. d'eau dans la solution coexistante.

Conditions d'Equilibre de $HBr . H_2O$.

Courbe CB.		Courbe BL.			Courbe LX.	
t	p en cm.	t	p en atm.	x	t	p en atm.
— 28°.5	76	— 15°.5	$2^1/_2$	2.75	— 3°.3	$10^1/_2$
— 26°	85	— 14°.8	$2^3/_4$	—	— 2°.9	25
— 24°	96	— 14°.0	3	2.79	— 2°.4	50
— 22°	111	— 11°.0	4	2.90	— 2°.0	75
— 20°	131	— 8°.7	5	3.—	— 1°.6	100
— 18°	156	— 7°.2	6	3.11	— 0°.9	150
— 16°	184	— 5°.8	7	3.25	— 0°.3	200
— 15°.5	195 = $2^1/_2$ atm.	— 4°.7	8	3.40	+ 0°.3	250
		— 4°.0	9			
		— 3°.3	$10^1/_2$			

La tension de l'hydrate étant de 76 cm. à — 28°.5, ce fait explique pourquoi une température de — 30° était nécessaire et suffisante pour l'analyse de l'hydrate dans un tube ouvert (p. 370). Les concentrations x des solutions qui peuvent accompagner l'hydrate au-dessus de — 15°.5 ont été empruntées à mes expériences antérieures (Tome IV, p. 341); seulement j'ai vérifié une de ces valeurs de la manière suivante. A l'aide du robinet armé j'ai préparé (p. 368) dans un tube à boule une quantité d'hydrate et de solution. J'ai fait échapper du gaz jusqu'à ce que l'hydrate disparût dans la solution exactement à — 8°.7. J'avais donc dans la boule une solution qui correspondait à — 8°.7 et 5 atm., et en-dessus une quantité de gaz (6.0 cc.) à 5 atm. Pour l'analyse je suivis la méthode de p. 370 avec cette différence que je mesurai la petite quantité de gaz qui s'échappait en ouvrant le robinet. Après soustraction du gaz libre je trouvai la concentration de la solution

à — 8°7 et 5 atm. = 2.996.

Cette valeur, déduite d'une solution qui contenait 470 mgr. d'eau, est égale à la valeur 3.00 obtenue auparavant en

mesurant le volume de gaz absorbé par une petite quantité d'eau ($\pm$ 50 mgr.) à pressions et températures égales.

---

§ 4.

Application de la théorie aux courbes CB, BL, LX.

1. Courbe BL. Il est possible d'appliquer la théorie au moins dans un sens général, pour indiquer la signification des courbes CB, BL et LX, qui expriment l'équilibre de l'hydrate $HBr . H_2O$.

A propos de la courbe BL j'ai déjà eu l'occasion de faire remarquer (p. 357), que le signe positif de $\frac{dp}{dt}$ et de $\frac{dx}{dt}$, ainsi que l'existence du corps solide au-dessus de la courbe, s'accordent parfaitement avec la conception que cette courbe représente une partie de la première branche de la courbe générale (déduite p. 350). Toutes les difficultés qui s'accumulaient en admettant l'existence de l'hydrate $HBr . 2 H_2O$, se sont maintenant évanouies par la découverte, que c'est l'hydrate $HBr . H_2O$ qui dans ce cas est le corps solide dans l'équilibre du système. La concentration de l'hydrate est: $c = 4.488$, la concentration x de la solution le long de cette courbe reste inférieure à c. La courbe BL est donc pour l'hydrate $HBr . H_2O$, ce que AF est pour $HBr . 2 H_2O$, et l'équation (8) exprime cet équilibre.

Cependant il n'est pas encore possible de calculer les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ au moyen des équations (8) et (12), parce que la chaleur de transformation du nouvel hydrate est inconnue. Seulement nous pouvons conclure qu'elle est positive, soit d'après le raisonnement de la page 349, soit en remarquant qu'elle est la somme de la chaleur de fusion de $HBr . H_2O$ et de la chaleur nécessaire pour expulser une quantité de gaz $(c - x)$. La détermination de ces quantités,

par l'expérience est impossible [1]) parce qu'on ne peut atteindre le point de fusion de l'hydrate ($x = c$); — la courbe BL étant coupée par la courbe (p. t) pour l'acide bromhydrique liquide lorsque $x < c$.

Il est clair que les deux autres branches de la courbe générale, qui exigeraient des solutions plus concentrées que c peuvent d'autant moins exister pour cet hydrate.

2. Courbe LX. Au point L la nature de l'équilibre, de même que la direction de la courbe (p. t), éprouve un brusque changement.

L'équilibre se fait dès ce point entre $HBr . H_2O$ solide, une solution de HBr, et HBr liquide, qui sans doute contient en solution une petite quantité d'eau, inconnue à ce moment. C'est toujours un équilibre de 2 corps dans trois états hétérogènes, et il suffit d'apporter quelques légers changements dans l'équation (7) pour la rendre applicable à ce nouveau cas.

Je fais usage de l'équation (7) parce qu'il n'est pas permis de négliger maintenant le volume de la solution. Si nous représentons par:

V_c le volume moléculaire de l'hydrate
V_x „ „ „ la solution aqueuse.
V_l „ „ „ de HBr liquide.

et que nous négligeons encore la petite quantité d'eau comprise dans ce dernier liquide, nous obtenons:

$$dV = V_l\,(c - x) + V_x - V_c$$

---

1) Ce qui n'exclut pas la possibilité de déterminer la chaleur de transformation, parce qu'on peut la composer d'autres valeurs, aptes à être mesurées. P. e. pour le point B où la composition de la solution est: $1.225\,HBr \approx 2\,H_2O$, et où l'équilibre s'exprime par:

$$2\,(HBr . H_2O)\ \text{sol.} \rightleftharpoons (1.225\,HBr \approx 2\,H_2O)\ \text{liq.} + 0.775\,HBr\ \text{gazeux}$$

on peut diviser la chaleur de transformation Q en ces deux parts:

$$Q = 2\,(HBr . H_2O) - (1.225\,HBr . 2\,H_2O)$$

On peut préparer l'hydrate et cette solution.

On pourrait donc (ce serait vraiment assez difficile) déterminer leurs chaleurs de dilution, et, en les soustrayant de la chaleur de dilution de HBr gazeux, on trouverait leurs chaleurs de formation.

tandis qu'il faut substituer dans le numérateur de (7) pour la chaleur d'expulsion de (c — x) molec. de gaz, la chaleur nécessaire pour l'expulsion de cette même quantité de HBr dans l'état liquide. Or, il faudra seulement remplacer Q_x^c par $Q_x^c - r$ (r indiquant la chaleur de vaporisation de 1 mol. de HBr liquide) pour obtenir la formule corrigée:

$$T\frac{dp}{dt} = \frac{Q_{fus.} + (Q_x^c - r)(c - x)}{V_l(c - x) + V_x - V_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Une application numérique est encore impossible. Seulement on peut prévoir que le numérateur est positif, tandis que le dénominateur est positif d'après l'expérience, qui démontre que $V_c < V_x < V_l$. On a donc $\frac{dp}{dt} = +$, ce qui répond à la direction de LX. En comparant les équations (13) et (7) on voit également que la courbe LX doit s'élever beaucoup plus fortement que BL. Le numérateur (13) est un peu plus petit, mais le dénominateur (13) est beaucoup plus petit que celui de (7), V_l étant $< V_g$.

Dans le point L lui-même on a les deux corps HBr et H_2O dans quatre états coexistants: l'hydrate, une solution de HBr, HBr gazeux et HBr liquide.

3. Courbe CB. En descendant le long de la courbe LB on rencontre (surfusion exclue) dans le point B un nouveau changement d'état; la solution disparaît en se partageant dans les hydrates $HBr.H_2O$ et $HBr.2H_2O$ (p. 372).

Dans le point B l'équilibre consiste donc de nouveau entre quatre états coexistants: $HBr.H_2O$ solide, $HBr.2H_2O$ solide, solution de HBr, et HBr gazeux.

Sur toute la courbe BC ce sont trois états en équilibre, $HBr.H_2O$ solide, $HBr.2H_2O$ solide, et HBr gazeux. Ce cas est comparable à l'équilibre $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ et à tous ces corps solides qui se dissocient en un autre corps solide et un gaz. Afin d'obtenir la valeur de $\frac{dp}{dt}$ pour cet équilibre on peut encore appliquer l'équation (2). Le résultat est

plus simple que pour la courbe BL parce que l'un des produits de dissociation est un corps solide de composition constante. Pour la transformation de 1 mol. de $HBr . H_2O$ en $HBr . 2 H_2O$ et HBr, il faut expulser à chaque température $^1/_2$ mol. de HBr gazeux. Si l'on exprime par S la chaleur de transformation pour 1 mol. d'hydrate on obtient (en négligeant la différence de volume des deux hydrates):

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{S}{\frac{1}{2} V_g}$$

ou

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{2 S}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

On peut démontrer que l'inclinaison de la courbe CB dans le point B doit être inférieure à celle de BL. Remarquons que la composition de la solution dans ce point est égale à $1.225\ HBr \approx 2 H_2O$, et que la transformation de $HBr . H_2O$ solide en $HBr . 2 H_2O$ solide et HBr gaz peut se faire dans ces deux phases: 1°. transformation de deux molécules d'hydrate en une solution $1.225\ HBr \approx 2 H_2O$ et 0.775 mol. de gaz; 2°. transformation d'une solution $1.225\ HBr \approx 2 H_2O$ en 1 mol. du second hydrate et 0.225 mol. de gaz. La première transformation absorbe une quantité de chaleur Q (numérateur de l'équation pour BL); la seconde étant l'inverse de la transformation sur BF, absorbe une quantité de chaleur $-P = -1.49$ (voyez p. 352). Donc

$$2 S = Q - P.$$

Les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ au point B pour les courbes CB et BL sont donc dans la proportion:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{CB} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{LB} = \frac{Q - P}{RT^2} : \frac{P}{RT^2 (c - x)} = \frac{Q - 1.49}{1} : \frac{Q}{0.775}$$

donc:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{CB} < \left(\frac{dp}{dt}\right)_{LB}$$

Cette différence devrait se manifester lorsque le premier hydrate et la solution coexistante sont refroidis au-dessous de — 15.5, sans que le second hydrate se présente. La courbe LB, prolongée par exemple de — 15.5 à — 18, devrait être inférieure à BC. Cependant les valeurs de p pour ces températures, données dans les tables de p. 371 et 373 indiqueraient plutôt une différence inverse, ce qui prouve que les fautes de l'observation, mentionnées p. 373, ont éclipsé la marche véritable du phénomène.

Application de la formule de M. v. d. Waals aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2, et à la glace.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Les hydrates $SO_2.7\,H_2O$, $Cl_2.8\,H_2O$, $Br_2.10\,H_2O$ sont tout à fait comparables à l'hydrate $HBr.H_2O$ décrit dans le mémoire précédent.

Les courbes BL (voyez la figure p. 381) qui expriment l'équilibre de ces hydrates en présence de leurs solutions coexistantes et des gaz, forment une partie de la première branche de la courbe générale pour l'équilibre de deux corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux. Suivant les données expérimentales (Tome III p. 101 etc.) on a pour tous: $\frac{dp}{dt} = +$ et $\frac{dx}{dt} = +$, tandis que $c > x$. Pour vérifier les valeurs numériques de $\frac{dp}{dt}$ et $\frac{dx}{dt}$ il faut attendre la détermination des chaleurs de transformation [1]). Pour aucun de ces hydrates le point de fusion ($c = x$) n'est atteint; avant d'arriver à ce point le gaz se liquéfie tout

---

1) Pour l'hydrate de chlore M. LE CHATELIER (C. R. 101 p. 1485) donne: $(Cl_2, 8\,H_2O\ \text{liq.}) = 17$ cal. Je ne puis juger du degré d'exactitude de cette valeur. En l'employant pour la solution de l'équation (8) et en tenant compte des petites quantités de Cl qui sont contenues dans les solutions coexistantes, j'obtiens des valeurs pour $\frac{dlp}{dt}$ qui s'accordent fort bien avec mes déterminations (T. III p. 102).

J'espère revenir bientôt sur l'étude de cet hydrate, pour la compléter.

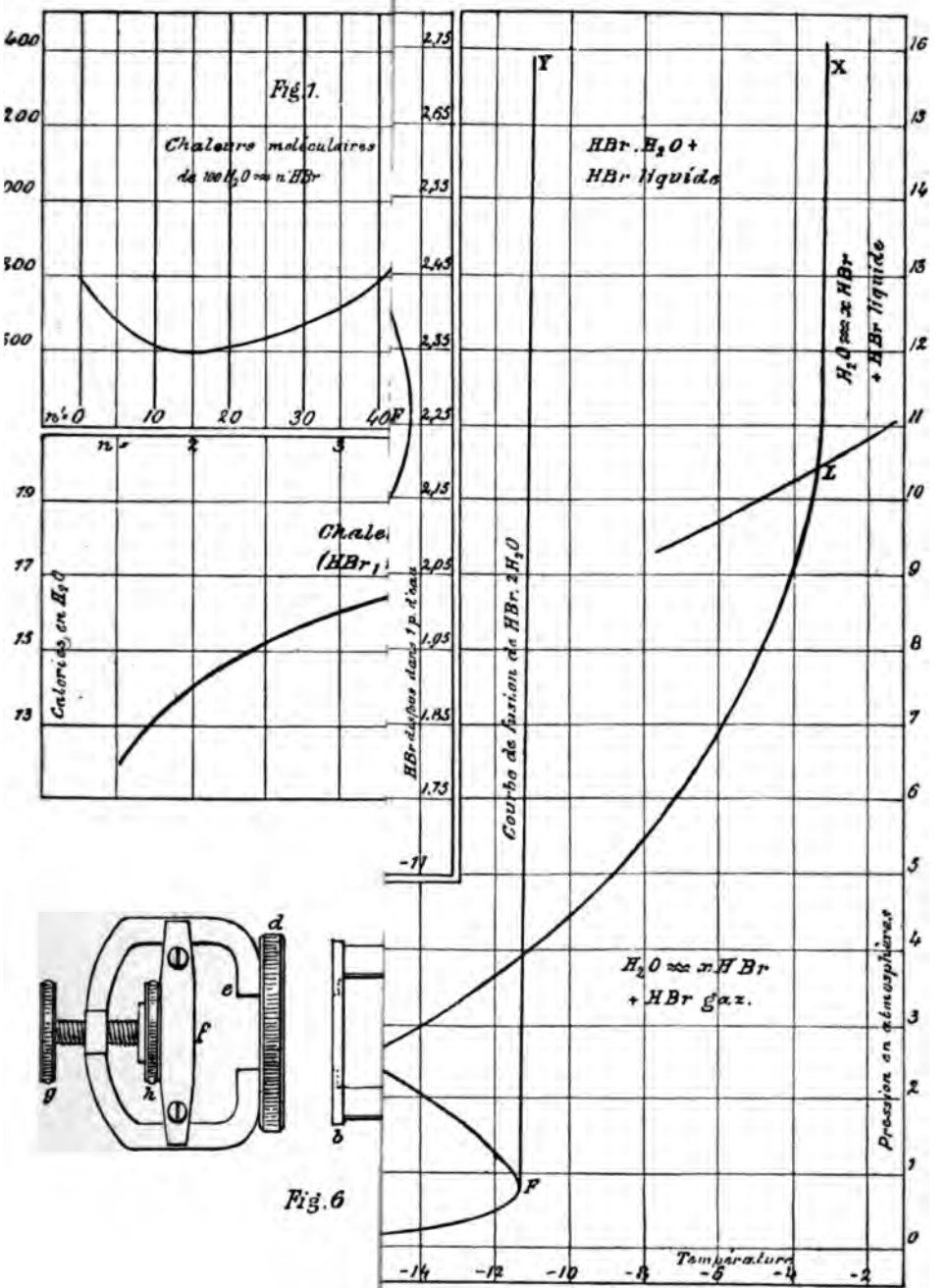


Fig. 1.
Chaleurs moléculaires
de 100 H_2O ≈ n HBr
Calories en H_2O
HBr dissous dans 1 p. d'eau
HBr . H_2O +
HBr liquide
H_2O ≈ x HBr
+ HBr liquide
Courbe de fusion de HBr . $2H_2O$
H_2O ≈ x HBr
+ HBr gaz.
Pression en atmosphères
Température
Fig. 6

comme pour l'hydrate $HBr.H_2O$. L'équation (13) donnée pour ce dernier corps s'applique donc encore ici pour le rapport (p. t) de l'équilibre entre l'hydrate, la solution et le gaz liquéfié.

En poursuivant la courbe de dissociation de ces hydrates à des températures au-dessous de 0°, nous avons rencontré (T. IV p. 65) la formation de la glace. Ce point est entièrement comparable au point B dans la courbe de $HBr.H_2O$.

En effet, si nous comparons les hydrates $SO_2.7\,H_2O$,

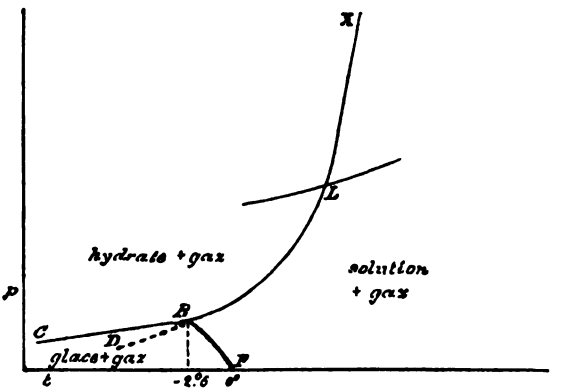


Fig. 6.

$Cl_2.8\,H_2O$, $Br_2.10\,H_2O$ à l'hydrate $HBr.H_2O$, nous pouvons également comparer la glace à l'hydrate $HBr.2\,H_2O$, en l'envisageant comme un hydrate de SO_2, Cl_2 ou Br_2, dans lequel la quantité de ces gaz $= 0$ ou bien la quantité d'eau $= \infty$. Choisissons pour mieux fixer l'attention l'hydrate $SO_2\,7\,H_2O$, et reproduisons ici le dessin des courbes d'équilibre (voyez T. IV p. 75), dans lequel CB représente l'équilibre de $SO_2 . 7\,H_2O$ en présence de la glace et de SO_2 gazeux; DBL en présence d'une solution et de SO_2 gazeux, et LX en présence d'une solution et de SO_2 liquide.

La ligne BF représente ici la pression de SO_2 gazeux au-dessus d'une solution qui est en équilibre avec la glace [1]).

1) Les trois phases coexistantes des deux corps SO_2 et H_2O sont donc ici: H_2O solide, $SO_2 \approx x\,H_2O$ liquide, $(SO_2 + H_2O)$ gaz. Elles diffèrent en état et en composition.

La concentration x de cette solution diminue régulièrement de B à F. La quantité de SO_2 dans la glace est $c = 0$. Pour l'équilibre sur la courbe BF nous obtenons donc:

$$x > c, \quad \frac{dx}{dt} = -, \quad \frac{dp}{dt} = -.$$

C'est-à-dire que cette courbe est entièrement comparable à la seconde branche de la courbe d'équilibre pour deux corps dans trois états, et ainsi également à la courbe BF du corps $HBr.2H_2O$. Ainsi le point F, qui est ici le point de fusion de la glace dans de l'eau pure, n'est atteint qu'au moment où tout le gaz sulfureux a disparu de la solution, lorsque $p = 0$. Il est clair qu'une branche telle que FA pour $HBr.2H_2O$ ne peut exister pour la glace, parce qu'elle exige $x < c$, ce qui revient pour notre cas à $x < 0$.

L'analogie entre les courbes BF pour la glace et pour le corps $HBr.2H_2O$ exige encore que la chaleur de transformation diminue de F à B (voyez p. 340). Or, au point F (0°) c'est la chaleur de fusion de la glace pure. Au-delà de ce point cette valeur est diminuée de la chaleur d'absorption d'une quantité de SO_2 augmentant à mesure qu'on approche de B. Il n'est pas douteux que la chaleur de transformation de la glace est pourtant encore positive au point B, tandis que dans le cas des hydrates de chlore et de brome la chaleur d'absorption sera peu importante, à cause des petites quantités de ces gaz contenues dans la solution au point d'intersection de la courbe FB avec LB.

Pour le cas de l'acide sulfureux la solution au point B a la composition (voyez T. IV. p. 68) $0{,}17\ SO_2 \approx 7\ H_2O$. On a donc dans le point B ces trois équilibres:

Sur CB: $SO_2.7\,H_2O$ solide $\rightleftharpoons$ $7\,H_2O$ solide $+$ SO_2 gazeux

„ LB: $SO_2.7\,H_2O$ solide $\rightleftharpoons$ $0.17\,SO_2 \approx 7\,H_2O + 0.83\,H_2O$gaz.

„ FB: $7\,H_2O$ solide $+$ $0.17\,SO_2$ gaz. $\rightleftharpoons$ $0.17\,SO_2 \approx 7\,H_2O$.

Or il est clair, qu'en désignant par S, Q, P, les chaleurs de transformation de ces trois systèmes, on a $S = P - Q$.

Les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ pour les trois courbes dans B seront dans le rapport:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{CB} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{LB} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{PB} = \frac{S}{V_g} : \frac{Q}{0.83\,V_g} : \frac{P}{0.17\,V_g}.$$

On a encore: $\frac{S}{V_g} = \frac{Q - P}{V_g} < \frac{Q}{0.83\,V_g}$.

Donc: $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{CB} < \left(\frac{dp}{dt}\right)_{LB}$.

Nous obtenons ainsi le même résultat, que ceux que nous avions déduits pour la différence dans la direction des courbes CB et BL appartenant aux hydrates de HBr.

Dans le cas des hydrates de SO_2, Cl_2 et Br_2, l'expérience a déjà vérifié cette déduction, en démontrant que la courbe BD, qui pouvait être réalisée en partie au-delà du point de fusion de la glace, se prolonge au-dessous de BC [1]).

On peut même aller encore plus loin dans la comparaison entre la glace et un hydrate, et démontrer la possibilité de l'existence d'une troisième branche, telle que nous l'avons déduite de la formule de M. VAN DER WAALS, pour la glace en équilibre avec un gaz et sa dissolution aqueuse. Nous avons trouvé que cette branche commence au point pour lequel la chaleur de transformation, Q, passe par zéro pour devenir négative. Les courbes (p, t) de l'équilibre de la glace avec les solutions de SO_2, Cl_2, Br_2 n'ont pu atteindre ce point.

L'apparition des hydrates de ces gaz rend impossible de les poursuivre, et les solutions coexistantes de ces hydrates ont une concentration si faible, que la chaleur d'absorption

---

1) En employant de nouveau la chaleur de formation de $Cl_2 . 8\,H_2O$, déterminée par M. LE CHATELIER (voir note p. 380), la direction de la courbe CB s'accorde parfaitement avec la théorie, et avec la formule de l'hydrate, qui exige que la différence des chaleurs de transformation au point B sur les deux courbes (en négligeant la petite quantité de Cl dans la solution) soit égale à la chaleur de fusion de $8\,H_2O$.

du gaz par la glace fondue est encore insignifiante comparée à sa chaleur de fusion.

La chaleur de transformation $Q = Q_{fus.} - Q_o^x$ est donc encore positive, et les courbes (p, t) de l'équilibre de la glace avec ces trois gaz et leurs dissolutions ne forment qu'une partie de la seconde branche de la courbe générale pour l'équilibre de deux corps dans trois états.

Si nous pouvions au contraire étudier l'équilibre de la glace avec des solutions de HBr et de HCl, à des températures assez basses, il est indubitable, que nous rencontrerions alors la troisième branche. En effet, dans ce cas la courbe de la glace ne sera pas trop tôt interrompue par l'apparition d'un hydrate, parce que les hydrates $HCl . 2 H_2O$ et $HBr . 2 H_2O$ ont des solutions coexistantes d'une concentration tellement forte, que la formation de la glace ne pourra avoir lieu qu'à des températures extrêmement basses.

J'ai déjà fait remarquer cette circonstance à propos de l'étude de l'hydrate $HCl.2 H_2O$ (voyez Tome III p. 95) et il n'est pas difficile de calculer, que la valeur de Q pour la transformation de la glace sera devenue négative, longtemps avant qu'on ait atteint la température au-dessous de laquelle la glace pourra coexister avec l'hydrate. D'après M. Raoult le point de congélation d'une solution $HCl \approx 100 H_2O$ est $-2°$. Pour des solutions plus concentrées l'abaissement du point de congélation est beaucoup plus grand que ne l'exige la formule: Abaiss. = Coeff. d'abaissement $\times$ concentration.

Ainsi le point de congélation d'une solution qui contient 0.141 p. de HCl sur 1 p. d'eau, (voir ma détermination T. III p. 95), c'est-à-dire qui a une composition $7 HCl \approx 100 H_2O$ est déjà $-23°$.

Calculons pour cette température la chaleur de transformation. La chaleur de fusion de la glace à $-23°$ est de 67.75 gr. cal. pour 1 k°, ou bien pour 1 mol. H_2O en grammes = 1,22 gr. cal. La chaleur développée par la combinaison (0,07 HCl gaz., H_2O liq.) = 0.07 ($HCl , 14 H_2O$) se

calcule d'après les données de M. BERTHELOT [1]) à : 1.16 gr. cal. La chaleur de transformation à — 23° pour 1 mol. de glace, est donc déjà à peu près égale à zéro.

La courbe (p. t) pour la glace se rapproche donc à — 23° au point T, ou elle se recourbe. Cependant elle est encore bien éloignée de la courbe (p. t) pour l'hydrate $HCl . 2 H_2O$, vu que la solution coexistante avec l'hydrate à cette même température a une composition $0.42 HCl \approx H_2O$.

On arrive à un résultat analogue pour la courbe de la glace en présence de l'acide bromhydrique. En admettant que les abaissements moléculaires du point de congélation des solutions de HCl et de HBr sont égaux entre eux pour les concentrations fortes aussi, on aurait à — 23° en présence de la glace la solution $0.07 HBr \approx H_2O$. La chaleur de formation de cette solution se calcule (d'après les tables I et III p. 325 et 331) à 1.30 gr. cal. Cette valeur serait un peu plus grande que la chaleur de fusion d'une molécule de glace, et la courbe d'équilibre de la glace et de l'acide bromhydrique aurait donc déja passé à — 23° le point T pour lequel $Q = o$. La solution coexistante avec l'hydrate $HBr . 2 H_2O$ à cette température a une concentration beaucoup plus forte (voyez fig. 5 de la planche) à savoir 1.79; ce qui correspond à $0.40 HBr \approx H_2O$. La courbe (p. t) pour la glace doit donc être de beaucoup inférieure à celle pour $HBr . 2 H_2O$ à — 23°.

Il sera donc possible de prolonger à des températures encore plus basses les courbes d'équilibre de la glace avec l'acide chlorhydrique comme avec l'acide bromhydrique. A partir d'environ — 23°, dans ces deux cas, la courbe sera la troisième branche. Suivant la théorie la relation $\frac{dp}{dt}$ serait négative de 0° à — 23°, et positive au-dessous de cette température; de sorte que dans la figure ci-jointe F'TB'

---

1) Ann. de Chim. et Phys. [5]. IV. p. 474.

représenterait la courbe de la glace avec ses deux branches. En réalité elle s'élève beaucoup moins que dans le dessin; les tensions de HCl ou HBr en présence de la glace sont trop petites, pour qu'il soit expérimentalement possible de démontrer l'existence d'une tension maximum au point T.

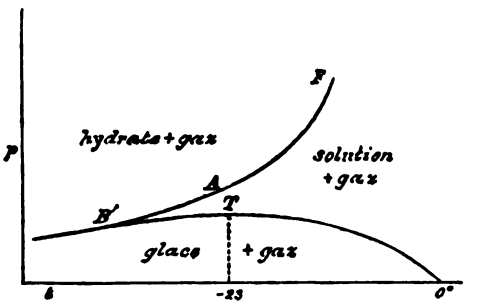


Fig. 7.

Il est également douteux qu'on puisse expérimentalement atteindre le point B' dans lequel la courbe de la glace coupe la première branche de l'hydrate FA. Ce point d'intersection doit nécessairement exister, parce que (voyez p. 340) la courbe FA prend son cours vers des solutions plus faibles en abaissant la température, tandis que TB' prend son cours vers des solutions plus concentrées. Comme les solutions coexistantes avec les hydrates $HCl . 2 H_2O$ et $HBr . 2 H_2O$ sont à — 23° environ 6 fois plus concentrées que les solutions coexistantes avec la glace, le point B' sera fort reculé.

Au-dessous de ce point la solution de HCl ou de HBr ne pourra plus exister, mais sera transformée en un mélange de $HCl . 2 H_2O$ (ou $HBr . 2 H_2O$) et de H_2O solide. Nous recontrons ici une analogie avec le point B de la courbe des hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2. En comparant donc la glace à un hydrate de tel ou tel gaz, la théorie nous fait prévoir les cas généraux qui peuvent se présenter dans son équilibre avec ces gaz, tandis que l'expérience doit constater quelles parties des courbes (p. t) sont réalisables.

ERRATUM.

Dans la fig. 7 la lettre F' a été omise à 0°.

Sur les combinaisons du bromure d'ammonium avec l'ammoniaque.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

SECOND MÉMOIRE.

Dans un premier mémoire [1]) sur ce sujet, j'ai eu l'occacasion de communiquer les résultats de mes expériences sur les combinaisons $AzH_4Br . AzH_3$ et $AzH_4Br . 3\,AzH_3$ —

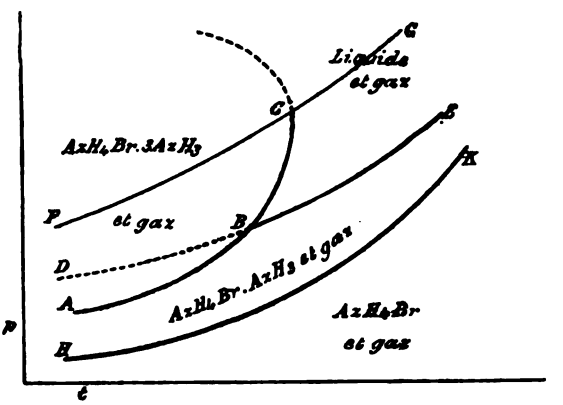


Fig. 8.

qui complétaient et corrigeaient les expériences de M. TROOST.

Les courbes des tensions trouvées dans ces études sont reproduites dans cette figure. HK représente les tensions de

---

1) Ce Recueil T. IV p. 361.

AzH_3 nécessaires pour la formation du composé solide $AzH_4Br.AzH_3$ (le corps *A*). Au-dessous de HK le corps AzH_4Br peut exister sans se combiner avec le gaz ammoniaque. En élevant la pression de l'ammoniaque au-dessus de HK la combinaison avec AzH_3 subsiste auprès du gaz, jusqu'à ce qu'on atteigne AB ou BE (à mesure qu'on opère au-dessous de $+6°.6$ ou bien au-dessus). Dans le premier cas (surfusion exclue) il se forme une combinaison solide avec 3 mol. AzH_3 (le corps *B*), et la pression reste constante jusqu'à ce que le corps *A* soit transformé entièrement en *B*. Ce nouveau corps existe toujours lorsque la tension de l'ammoniaque est plus grande que celle qu'indique la courbe ABC. Sur la courbe AB il existe en présence de *A*, sur la courbe BC en présence d'un liquide à concentration variable. Dans le second cas (au-dessus de $+6°.6$) on voit apparaître, aussitôt que la pression est élevée jusqu'à un point de BE, un liquide qui contient plus d'ammoniaque que le corps *A*. Il y a absorption continuelle et pression constante, jusqu'à ce que le corps *A* soit entièrement transformé en ce liquide, après quoi la pression peut s'élever au-dessus de BC, et la solution se sature davantage. La courbe BD est le prolongement de EB pour le cas où le corps B tarde à apparaître.

La courbe FCG représente les tensions d'un liquide qui a la même composition que le corps *B*.

Il est maintenant possible d'appliquer également à ces corps la théorie développée pour le cas d'un hydrate de gaz.

En substituant AzH_4Br à H_2O et AzH_3 gaz à HBr gaz:

$$\left.\begin{array}{c} AzH_4Br\,.\,AzH_3 \\ \text{et} \\ AzH_4Br\,.\,3\,AzH_3 \end{array}\right\} \begin{array}{c}\text{sont entièrement}\\ \text{comparables à}\end{array} \left\}\begin{array}{c} 2\,H_2O\,.\,HBr \\ \text{et} \\ H_2O\,.\,HBr. \end{array}\right.$$

S'il y a une différence, c'est que les formules (8) et (12) ne pouvaient être appliquées aux hydrates de gaz qu'en négligeant la vapeur d'eau, tandis qu'elles sont rigoureuses pour ces combinaisons ammoniacales, dans la vapeur desquelles il n'existe que le gaz ammoniaque.

Examinons d'abord la courbe DE. Dans mon premier

mémoire je l'ai nommée la courbe des liquides à tensions constantes, et j'ai envisagé les tensions qu'elle représente, comme étant excercées par le liquide, en attribuant au corps solide A qui existe dans ce liquide les tensions représentées par la courbe HK. Or, c'était à tort. On ne peut nullement parler d'une tension propre du composé $AzH_4Br . AzH_3$. Dans l'un et l'autre cas c'est une tension d'équilibre en présence d'un troisième corps — sur la courbe HK le corps solide AzH_4Br — sur la courbe DE le liquide. L'exposé théorique nous a fait voir, que pour chaque système différent, formé des mêmes corps constituants, la tension est différente.

Définissons maintenant le caractère de la courbe DE. Le corps solide a la composition $AzH_4Br . AzH_3$. Le liquide varie en composition entre -10° et $+25^\circ$ de

$$AzH_4Br \approx 2.77\ AzH_3 \text{ à } AzH_4Br \approx 2.45\ AzH_3.$$

La concentration diminue donc en élevant la température, tout en restant plus grande que celle du corps solide coexistant avec ce liquide et le gaz ammoniaque. En faisant usage des mêmes signes que nous avons employés dans les mémoires précédents nous obtenons:

$$c = 1,\ c < x,\ \frac{dx}{dt} = -;\ \text{tandis que } \frac{dp}{dt} = +$$

Ce sont les caractères que nous avons déduits (p. 345) pour la troisième branche de la courbe (p. t) de l'équilibre de deux corps dans trois phases coexistantes, solide, liquide et gazeux. L'équation $T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$ fait voir aussi que le signe de Q doit être négatif, parce que $\frac{dp}{dt} = +$ et $dV = c - x$ est négatif. On pourrait déduire cette conclusion d'après un raisonnement pareil à celui de p. 349, tandis que l'autre conclusion, (tirée de ce raisonnement ou bien du principe de M. Gibbs) se trouve également vérifiée dans ce cas, à savoir: que la région du liquide se trouve au-dessus de la courbe DE, la région du corps solide en-dessous. La courbe DE ne peut donc man-

quer d'être une partie de la troisième branche de la courbe d'équilibre de $AzH_4Br . A_2H_3$ en présence de AzH_3 et d'un liquide $AzH_4Br \approx xNH_3$.

L'existence d'une telle branche était devenue probable pour la glace en présence de HCl ou de HBr (voir p. 386) mais n'avait encore été démontrée pour aucun des hydrates examinés. C'est donc ici pour la première fois que nous la rencontrons, et évidemment elle s'accorde parfaitement avec la théorie.

Au point B elle coupe la courbe BC de l'autre combinaison: $AzH_4Br . 3 AzH_3$.

Celle-ci existe en présence d'un liquide qui varie en composition de 2.63 à $3 AzH_3$ entre B et C. Elle forme donc une partie de la première branche de la courbe d'équilibre pour ce composé, et le point C, où elle rencontre FCG n'est autre que le point de fusion de $AzH_4Br . 3 AzH_3$ sous sa propre tension, sans changement de composition ($x = c$).

Mes observations [1]) ont déjà fourni l'indication de la deuxième branche, sur laquelle le corps *B* existe en présence d'un liquide qui contient plus de 3 mol. AzH_3. J'espère continuer ces recherches.

A partir du point C la courbe d'équilibre pour la combinaison à $3 AzH_3$ prendra son cours vers des températures plus basses, et je ne doute nullement que cette deuxième branche ne se prolonge jusqu'à la courbe que M. Troost a donné pour le composé $AzH_4Br . 6 AzH_3$. La partie supérieure de cette dernière courbe ne sera autre que la troisième branche de la courbe d'équilibre du composé avec $3 AzH_3$; de même que la partie supérieure (BE) de la courbe, que M. Troost avait attribuée au corps avec $3 AzH_3$, s'est montrée la IIIème branche de la courbe d'équilibre pour le composé avec $1 AzH_3$.

La courbe CB ne peut être prolongée au delà de B, parce

1) Tome IV. p. 368.

qu'au moment où elle est coupée par EB, le liquide coexistant avec $AzH_4Br . 3 AzH_3$ se partage en deux corps solides avec $3 AzH_3$ et avec $1 AzH_3$. La courbe BA représente l'équilibre entre ces deux corps solides et le gaz ammoniaque. Le point B est donc comparable au même point dans les premières branches des courbes pour les hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2, où elles rencontrent la courbe pour la glace; et dans la première branche de la courbe pour $HBr . H_2O$, où elle rencontre la courbe de $HBr . 2 H_2O$. Seulement, dans tous ces cas c'était la deuxième branche de la combinaison inférieure qui intervenait; dans le cas des combinaisons ammoniacales c'est la troisième branche. Le point B serait donc entièrement comparable aux points d'intersection entre les courbes de $HCl . 2 H_2O$ ou $HBr . 2 H_2O$ avec la courbe de la glace, que j'ai décrits p. 386.

La courbe HK (fig. p. 387) représente l'équilibre entre $AzH_4Br . AzH_3$ solide, AzH_4Br solide, AzH_3 gazeux.

Elle peut donc être comparée à la courbe AB, et sépare en partie la région de $AzH_4Br . AzH_3$ de la région de AzH_4Br.

La région de $AzH_4Br . AzH_3$ étant comprise entre HK et ABE, il est nécessaire que BE et HK, prolongées à des températures plus élevées, se rencontrent quelque part pour séparer également la région de $AzH_4Br . AzH_3$ de la région du liquide, qui existe au-dessus de BE. A ce même point d'intersection (comparable au point B) devra commencer encore une troisième courbe pour séparer la région de AzH_4Br de la région du liquide, qui ne finira qu'au point de fusion de AzH_4Br.

Il est vraisemblable que ce nouveau point triple représentera un nouveau cas d'intersection des courbes d'équilibre (voir le mémoire suivant). J'espère achever cette étude.

L'application de la théorie sur les combinaisons décrites, nous a donc permis de les envisager d'une nouvelle manière, de les comparer aux hydrates de gaz, et de vérifier

une partie des phénomènes, que la théorie avait prédits, mais que l'étude expérimentale des hydrates n'avait fait observer jusqu'ici. Je m'abstiens pour le moment de l'application numérique de la théorie sur les combinaisons ammoniacales, jusqu'à ce que l'étude de toutes les combinaisons qui peuvent se former entre AzH_4Br et AzH_3 soit achevée.

Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

Si l'on a un seul corps (simple ou composé) qui peut exister dans trois états différents, il existe une courbe (p. t) d'équilibre entre ces états pris deux à deux, et ces trois courbes se rencontrent nécessairement à un même point, le „point triple".

Si ce corps peut exister non seulement dans les états solide, liquide et gazeux, mais encore dans plusieurs états allotropiques, on peut avoir plusieurs points triples. P. e. pour le soufre si l'on en considère l'état rhombique, monosymétrique, liquide et gazeux, on peut avoir déjà quatre point triples [1]):

I Equilibre entre soufre rhombique, fondu et gazeux,
II „ „ „ monosymétrique, fondu et gazeux,
III „ „ „ rhombique, monosymétrique et gazeux.
IV „ „ „ rhombique, monosymétrique et fondu.

---

1) Les températures des trois premiers points sont connues; pour le troisième point également la courbe (p. t) pour l'équilibre $S_r \rightleftarrows S_m$. Le quatrième point résulterait de l'intersection de cette courbe avec la courbe (p. t) pour l'équilibre $S_r \rightleftarrows S_f$ ou $S_m \rightleftarrows S_f$.

Si l'on prend deux matières, ces phénomènes deviennent encore plus compliqués. La théorie a fait voir qu'une courbe d'équilibre (p, t) existe alors pour chaque système de trois phases coexistantes. Si deux de ces courbes se rencontrent, il faut qu'elles aient au moins une phase de commun, de sorte que dans le point de rencontre il ne peut jamais coexister plus de 4 phases. De tels points, que nous nommons par analogie „points quadruples", pourront exister en nombre d'autant plus grand, que les deux matières peuvent entrer dans plusieurs formes de combinaison.

P. e. des deux corps AzH_4Br et AzH_3 on connaît pour le moment les sept phases suivantes:

I AzH_4Br sol., II $AzH_4Br . AzH_3$, III $AzH_4Br . 3\,AzH_3$,
IV $AzH_4Br . 6\,AzH_3$, V $AzH_4Br \approx n\,AzH_3$,
VI AzH_3 liq., VII AzH_3 gazeux.

On peut prévoir qu'outre les phases 2 . 3 . 5 . 7 les phases 1 . 2 . 5 . 7 — 3 . 4 . 5 . 7 — 4 . 5 . 6 . 7 encore pourront coexister.

Jusqu'à présent je n'ai observé que des cas, dans lesquels les phases ont les états suivants:

I solide, liquide, liquide, gazeux.
II solide, solide, liquide, gazeux.

Il est douteux qu'il puisse coexister aussi deux phases solides avec deux phases liquides ou bien trois phases solides avec une phase liquide ou gazeuse.

Nommons ces phases A, B, C, D. Supposons que la courbe I

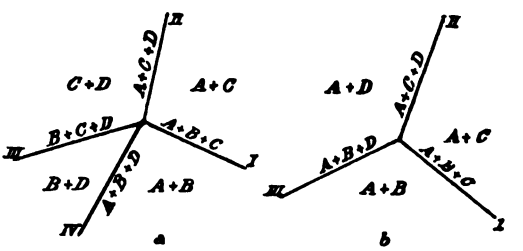


Fig. 9. Fig. 10.

représente l'équilibre pour les trois phases A, B, C, (voir les figures ci-jointes). Elle est la démarcation entre deux régions

dans chacune desquelles subsistent deux phases, dont une sera la même pour les deux régions, p. e. A dans A + B et A + C. Si maintenant une autre courbe II rencontre la première dans O, elle sépare la région de A + C d'une autre région qui doit contenir soit C soit A. Dans le premier cas elle contiendra C + D. Cette région ne peut être adjacente à la région de A + B, parce qu'alors la courbe de séparation devrait représenter l'équilibre entre 4 phases (A, B, C, D). Il faut donc qu'il y ait encore une quatrième région dans laquelle subsistent B et D [1]), et qui est séparée de la troisième par la courbe III (équilibre entre B, C, D) et par la courbe IV (équilibre entre A, B, D) de la première région.

De cette manière nous avons obtenu quatre régions qui se rencontrent dans le point O; chaque phase se présente deux fois. Les régions sont séparées par quatre courbes qui représentent les équilibres pour tous les systèmes de trois phases qui peuvent se former de A, B, C, D. De cette manière, on obtient un point quadruple qui présente une analogie complète avec le point triple dans les systèmes formés d'un seul corps.

Un autre cas se présente lorsque (fig. 10) la troisième région a en commun avec la seconde la même phase, que celle-ci a en commun avec la première. Alors elle contient A + D, et une troisième courbe III, qui exprime l'équilibre entre A, B, D, suffit pour la séparer de la première région. On a seulement trois régions qui ont une même phase en commun, et qui se rencontrent dans le point O, où coexistent encore quatre phases.

Les trois courbes qui se rencontrent dans le point quadruple représentent les équilibres A, B, C — A, B, D — A, C, D et il peut exister un quatrième système en équilibre (B, C, D) dont la courbe manque. Le point O en est cependant un point, parce que dans ce point les phases A, B, C, D s'équilibrent, donc aussi B, C, D.

---

1) Si l'on prend A + D ou B + C on obtient pour la courbe III ou IV un système en équilibre qu'on avait déjà eu sur I ou II.

Les deux figures répondent donc à deux espèces de points quadruples que peuvent former deux corps. Chez toutes les deux quatre phases coexistent dans ce point; dans l'un des cas quatre courbes d'équilibre se rencontrent dans ce point, dans l'autre seulement trois. Le premier cas a été observé toutes les fois qu'on avait dans ce point une phase solide, deux liquides et une gazeuse — le second cas toutes les fois qu'on avait deux phases solides, une liquide, une gazeuse.

I. Nous avons rencontré plusieurs exemples du premier cas dans l'étude des hydrates de gaz, savoir les points L pour les hydrates $SO_2 . 7 H_2O$, $Cl_2 . 8 H_2O$, $Br_2 . 10 H_2O$, $HCl . H_2O$ [1]), $HBr . H_2O$.

La figure ci-jointe représente ce point pour l'acide sulfureux et l'eau. La courbe I est la première branche de la courbe (p, t) pour l'équilibre de l'hydrate en présence du gaz et de sa dissolution aqueuse ($H_2O \approx xSO_2$). Elle sépare donc la région de l'hydrate et du gaz, de la région de la dissolution et du gaz. Elle finit dans L, où elle rencontre la courbe II, qui représente l'équilibre entre SO_2 liquide et gazeux en présence de l'hydrate solide. Parce que ce dernier corps émet aussi une petite quantité de vapeur d'eau, il influence sur l'équilibre entre SO_2 gazeux et liquide, qui tous deux contiendront une petite quantité d'eau, laquelle sera en géneral

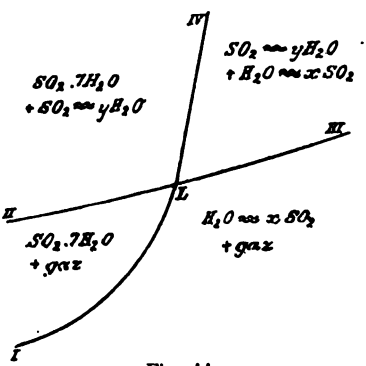


Fig. 11.

1) J'accepte $HCl . H_2O$ pour la composition de l'hydrate auquel appartient la partie supérieure de la courbe (p, t) que j'ai attribuée auparavant à l'hydrate $HCl . 2 H_2O$. Après la découverte de $HBr . H_2O$ l'existence de $HCl . H_2O$ n'est plus douteuse.

variable. En vérité la courbe II diffère un peu de la courbe des tensions de SO_2 liquide. La courbe II sépare la région de l'hydrate et du gaz de la région de l'hydrate et de $SO_2 \approx y\,H_2O$ (en désignant par ce dernier signe l'acide sulfureux liquide avec la petite quantité d'eau qu'elle contient).

La courbe II transit au-delà de L dans la courbe III, qui sépare la région du gaz et de sa dissolution aqueuse de la région de cette même dissolution en présence de SO_2 liquéfié ou plutôt de $SO_2 \approx yH_2O$ (liquide non miscible avec $H_2O \approx xSO_2$).

La quantité d'eau que l'acide sulfureux gazeux et liquide dissout en présence de $H_2O \approx xSO_2$ sera en général différente de la quantité dissoute en présence de $SO_2 . 7\,H_2O$, excepté dans le point L. Cependant cette différence est dans le cas présent tellement petite, que je n'ai pu constater de différence entre la courbe II et la courbe III prolongée en cas de surfusion au-dessous de la température du point L (voir Tome III p. 37). Il faut cependant admettre son existence, et il est possible que cette différence devient plus notable dans d'autres cas.

Enfin la courbe IV représente l'équilibre entre l'hydrate et les deux liquides $H_2O \approx xSO_2$ et $SO_2 \approx yH_2O$.

Les quatre phases coexistantes dans le point L sont donc:

$SO_2 + zH_2O$ gazeux
$SO_2 \approx yH_2O$
$SO_2 . 7\,H_2O$
$H_2O \approx 0.09\,SO_2$ (voyez T. III, p. 104).

Pour les autres hydrates mentionnés, le point L représente également l'équilibre entre quatre phases, dont une solide, deux liquides et une gazeuse. Si l'on connaît les valeurs de Q et de dV dans les équations pour deux des quatres courbes dans le point L, l'équation pour une troisième courbe pourra en être déduite.

II. La formation d'un point dans lequel quatre phases de deux corps coexistent, pouvait résulter en second lieu par l'intersection de trois courbes d'équilibre, lorsque celles ci

avaient la même phase en commun. Ce cas s'est présenté également dans l'étude des hydrates et des combinaisons ammoniacales, lorsque deux corps solides, un liquide et un gaz pouvaient coexister. Dans tous ces cas le corps gazeux est la phase commune; deux des courbes qui se rencontrent représentent l'équilibre entre chacun de ces corps solides avec le liquide et le gaz — la troisième entre ces deux corps et le gaz. L'équilibre qui n'est donc pas exprimé par la rencontre des trois courbes est celui, qui existe entre les deux corps solides et le liquide (en l'absence du gaz).

Les exemples, que nous avons rencontrés de ce cas dans les mémoires précédents, ne sont pas entièrement analogues, et l'on peut en entrevoir encore d'autres, qui résulteront d'une intersection de différentes branches de courbes (p, t) pour l'équilibre des deux corps solides en présence du liquide. Il sera donc utile d'envisager les différentes manières dont cette intersection peut avoir lieu.

Désignons par P et Q les deux corps solides, contenant p et q molécules de l'élément gazeux. Soit $p < q$ et x le nombre des mol. de gaz contenu dans le liquide coexistant L (x variant avec la température).

Soit I la courbe d'équilibre pour Q, L, gaz,
II „ „ „ „ P, L, gaz,
III „ „ „ „ P, Q, gaz.

La courbe I sépare donc la région de Q + gaz de celle de L + gaz; II: la région P + gaz de celle de L + gaz; III: la région de P + gaz de celle de Q + gaz. Désignons par B le point d'intersection de I et II, dans lequel III aussi doit se terminer et dans lequel seul coexistent

P, Q, L et gaz.

Le point B peut résulter des intersections suivantes:

1°. La branche I de Q rencontre la branche I de P. Dans ce cas on a dans le point B: $x < p$ et $x < q$ donc:

$$x < p < q.$$

2°. La branche I de Q rencontre la branche II de P

on a : $x > p$ et $x < q$, donc: $p < x < q$.

3°. La branche I de Q rencontre la branche III de P. On a, comme dans le second cas: $p < x < q$. Ce sont les deux cas que les expériences ont déjà réalisés.

4°. La branche II de Q rencontre la première branche de P. Ce cas est impossible parce qu'il impliquerait $x > q$ et $x < p$ tandis que $p < q$.

5°. La branche II de Q rencontre la branche II de P. On a dans le point B: $x > p$, $x > q$, ou: $p < q < x$.

6°. La branche II de Q rencontre la branche III de P. On a dans le point B: $x > p$, $x > q$ ou $p < q < x$.

7°. La branche III de Q rencontre la branche I de P. Ce cas est incompatible pour la même raison que le cas 4°.

8°. La branche III de Q rencontre la branche II de P. On a dans le point B: $x > p$, $x > q$, ou $p < q < x$.

9°. La branche III de Q rencontre la branche III de P. On a encore $p < q < x$.

Il n'est pas difficile de démontrer que le cas 8° n'est pas réalisable. En effet il n'est pas douteux que sur la courbe III exprimant l'équilibre:

$$Q \text{ solide} \rightleftarrows P \text{ solide} + (q - p) \text{ mol. de gaz}$$

la chaleur de transformation du système gauche dans le système droit sera positive. Représentons cette quantité de chaleur par W_{III} et également par W_I et W_{II} les quantités de chaleur nécessaires pour la transformation de Q ou de P dans le liquide et le gaz.

Alors, indépendamment de la concentration x du liquide, si l'on envisage une transformation dans le point B, où P et Q coexistent avec un même liquide, on pourra supposer la transformation sur III ayant lieu dans deux phases: 1°. une transformation sur II et 2°. l'inverse de la transformation sur I. On aura donc toujours:

$$W_{III} = W_I - W_{II}.$$

Dans les cas 1, 2, 3, 5, 6, 9 les valeurs et les signes de W_{II} et W_I sont tels, que $W_{III} = +$. Dans le cas 8° au contraire le signe de W_I (troisième branche) étant négatif et celui de W_{II} positif on a $W_{III} = - W_I - W_{II} =$ négatif; ce qui est à ce moment entièrement improbable.

Restent donc seulement les cas: 1, 2, 3, 5, 6, 9. En remarquant que la courbe III doit être une courbe ascendante ($W_{III} = +$ et $dv = +$) et qu'au-dessus d'elle se trouve la région de Q, on construit facilement les figures suivantes qui représentent ces six cas, dans lesquels j'ai représenté les autres branches des courbes d'équilibre pour Q et P, dans la supposition qu'elles ne sont pas de nouveau rendues impossibles par l'apparition d'autres composés solides.

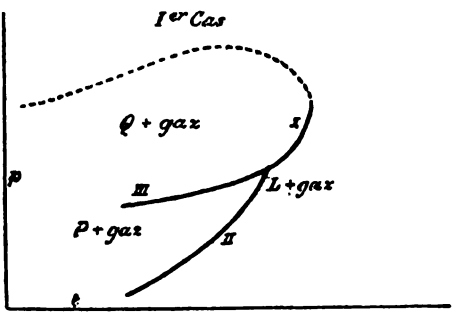


Fig. 12.

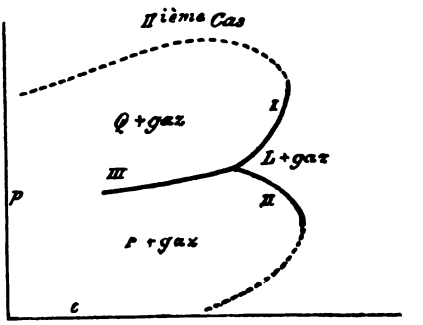


Fig. 13.

I représente la Iière branche pour Q
II „ „ Iière „ „ P
III remplace une partie de la Iière branche pour Q,
pour P: une partie de la Iière et la IIième et IIIième branche.

$$x < p < q,$$

B est le point de transition[1]) pour le corps P et le système Q + L.

I représente la Iière branche pour Q
II „ „ IIième „ „ P
III remplace pour Q une partie de l Iière branche,
pour P: une partie de la IIième et la IIIième

$$p < x < q,$$

B est le point de transition pour le li quide et P + Q.

1) Voyez p. 404.

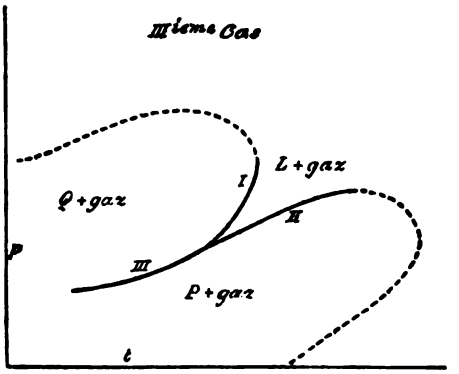


Fig. 14.

I représente la Ière branche pour Q
II „ „ IIIième „ „ P
III remplace pour Q: une partie de la Ière branche,
pour P une partie de la IIIième.

$$p < x < q,$$

B est le point de transition pour L et P + Q.

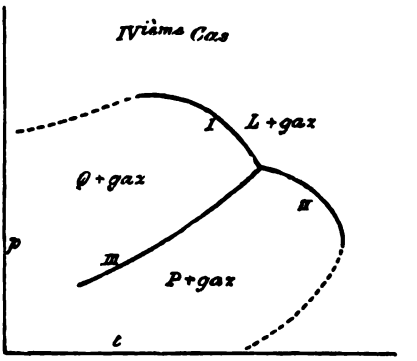


Fig. 15.

I représente la IIième branche pour Q
II „ „ IIième „ „ P
III remplace pour Q: la Ière et une partie de la IIième branche,
pour P une partie de la IIième et la IIIième.

$$p < q < x,$$

B est le point de transition pour Q et P + L.

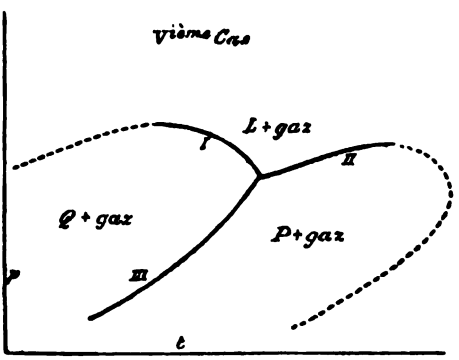


Fig. 16.

I représente la IIième branche pour Q
II „ „ IIIième „ „ P
III remplace pour Q la Ière et une partie de la IIième branche,
pour P une partie de la IIIième.

$$p < q < x,$$

B est le point de transition pour Q et P + L.

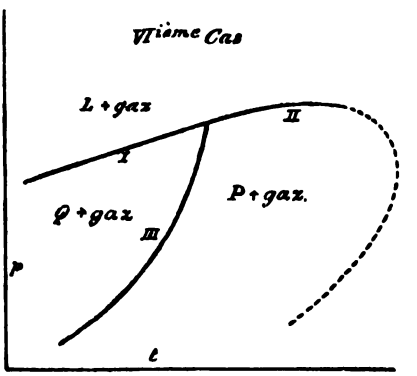


Fig. 17.

I représente la IIIième branche pour Q
II „ „ IIIième „ „ P
III remplace pour Q: la Ière, IIième et une partie de la IIIième branche,
pour P une partie de la IIIième.

$$p < q < x,$$

B est le point de transition pour Q et P + L.

La seule incertitude, qui existe dans ces figures, concerne l'inclinaison des courbes I et II, lorsqu'elles représentent une même branche des courbes pour P et Q, comme dans les cas I, IV, VI.

Les inclinaisons des trois courbes dans le point B ont le rapport:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{I} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{II} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{III} = \frac{W_{I}}{q-x} : \frac{W_{II}}{p-x} : \frac{W_{I}-W_{II}}{q-p}.$$

Or, dans les cas où I et II ont le même signe, il dépend des valeurs de W_{I}, W_{II}, p, q et x, laquelle des deux courbes aura la plus grande inclinaison. Une même incertitude reste pour l'angle entre III et I ou III et II lorsque II et I sont ascendantes.

Dans les mémoires précédents nous n'avons rencontré que des exemples des cas II et III, dans lesquels le point quadruple résulte de la rencontre de la première branche du corps Q (le plus riche en gaz) avec la deuxième ou la troisième branche du corps P. La table suivante en donne l'aperçu.

Exemples du IIième cas.

N°.	P	Q	Liquide au point quadruple.
I	H_2O sol.	$SO_2 . 7 H_2O$	$7 H_2O \approx 0.61 SO_2$
II	H_2O "	$Cl_2 . 8 H_2O$	$8 H_2O \approx 0.01 Cl_2$
III	H_2O "	$Br_2 . 10 H_2O$	$10 H_2O \approx 0.025 Br_2$
IV	$HBr . 2 H_2O$	$HBr . H_2O$	$2 H_2O \approx 1.225 HBr$

Exemples du IIIième cas.

N°.	P	Q	Liquide au point quadruple.
V	$AzH_4Br . AzH_3$	$AzH_4Br . 3 AzH_3$	$AzH_4Br \approx 2.63 AzH$
VI	H_2O sol. [1])	$HCl . 2 H_2O$	$2 H_2O \approx < 0.07 HCl$
VII	H_2O sol. [1])	$HBr . 2 H_2O$	$2 H_2O \approx < 0.07 HBr$

1) Voir page 385.

Dans les exemples du IIième cas nous avons observé, que dans le point B l'inclinaison de la courbe III était plus petite que celle de I. C'est une nécessité. W_I et W_{II} sont dans ce cas positifs, donc: $W_{III} = W_I - W_{II} < W_I$. Au contraire, $q - p > q - x$ parce que (voyez p. 401) $p < x < q$. Donc:

$$\frac{W_I - W_{II}}{q - p} < \frac{W_I}{q - x} \text{ ou } \left(\frac{dp}{dt}\right)_{III} < \left(\frac{dp}{dt}\right)_I.$$

Des exemples du IIIième cas le premier seulement a été observé. Dans ce cas l'observation a donné

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{III} < \left(\frac{dp}{dt}\right)_I \text{ et } \left(\frac{dp}{dt}\right)_{III} > \left(\frac{dp}{dt}\right)_{II}.$$

Cependant ce n'est pas une nécessité générale. On a ici:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_I : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{II} : \left(\frac{dp}{dt}\right)_{III} = \frac{W_I}{q-x} : \frac{-W_{II}}{-(x-p)} : \frac{W_I + W_{II}}{q - p}$$

$W_{III} = W_I + W_{II}$ est donc $> W_I$ et $> W_{II}$, mais aussi $q - p > q - x$ et $> x - p$, parce que $p < x < q$ (fig. 14). Il dépendra donc des valeurs de W_I, W_{II}, p, q et x, laquelle des courbes III et I ou III et II aura la plus grande inclinaison.

Le deuxième et le troisième cas des points quadruples qui sont formés par l'intersection de trois courbes d'équilibre seulement, qui ont la phase gazeuse en commun, se ressemblent à cet egard, que dans tous les deux la composition du liquide est la moyenne entre celles des deux phases solides,

$$p < x < q.$$

Grâce à cette circonstance le liquide pourra toujours se partager dans les corps solides P et Q. C'est ce qui a lieu dans le point B, comme l'indiquent les figures 13 et 14 pg. 400 et 401 dans lesquelles la région du liquide ne se continue pas au-delà de B. Les observations confirment cette règle.

Au contraire le système de $P + Q$ ne peut exister au-dessus de la température de B. On pourrait donc nommer (suivant M. v. 'T HOFF) le point B, le point de transition pour l'équilibre

$$P + Q \rightleftarrows L \quad \text{(en présence du gaz).}$$

Il est cependant nécessaire de remarquer que ce cas est moins simple que lorsqu'on a deux phases d'une seule matière (p. e. soufre rhombique et monosymétrique, en présence de sa vapeur). Dans ce cas la transformation est des deux côtés complète. Dans le cas de deux corps solides et un liquide, L se transforme dans le point B entièrement en $P + Q$ en enlevant de la chaleur; tandis qu'en fournissant de la chaleur $P + Q$ ne se transformeront totalement en L, que s'ils sont mélangés dans une relation distincte. Sinon, soit P soit Q subsistera au-delà de B, c'est-à-dire qu'on passe de B sur II ou sur I, parce que le liquide peut coexister avec P ou Q séparément encore au-dessus de B.

Le point B est le seul point dans lequel P, Q, L peuvent coexister lorsque la pression qui règne est exercée par le gaz, qui est la quatrième phase dans l'équilibre. Sous une pression plus petite Q et L ne pourraient exister. Sous une pression plus forte le gaz disparaît, et il ne reste que P, Q, L, dans l'équilibre en occupant le volume entier. La température de l'équilibre se déplacera avec la pression et l'on pourrait se servir de l'équation

$$T \frac{dp}{dt} = \frac{Q}{dv}$$

pour calculer ce déplacement. Parce qu'il est assez certain que le volume spécifique des deux corps solides $P + Q$ sera plus petite que celui du liquide, et que la transformation $P + Q = L$ absorbe de la chaleur, la courbe (p, t) qui représente l'équilibre entre P, Q, L et qui commence dans le point B aura — suivant les règles de M. GIBBS p. 349 —

une direction telle, que le liquide est transformé dans le système P + Q par un abaissement de la température ou par une élévation de la pression. Ce cas présente une analogie avec les transformations :

Glace $\rightleftarrows$ eau ou soufre rhomb. $\rightleftarrows$ soufre monosymétrique,

sous des pressions plus élevées que celle des vapeurs. Il en diffère, parce que la concentration du liquide L variera le long de la courbe. Cette variation ne pourra être calculée que lorsqu'on connaîtra séparément la variation de la concentration du liquide coexistant avec P et avec Q à des pressions et à des températures différentes; les valeurs de p et t de la courbe étant celles, pour lesquelles cette concentration est égale en présence de P ou de Q. En outre le système P + Q ne se transforme totalement dans L en passant la courbe, que lorsque ces deux corps sont dans une relation telle que leur composition moyenne est égale à L. Sinon il reste une quantité de P ou de Q, qui pourront chacun subsister avec L à des températures et pressions différentes (voyez pag. 362).

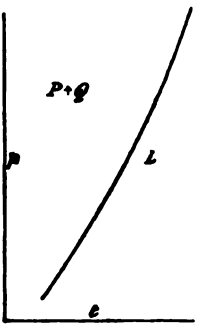


Fig. 18.

La courbe (p, t) pour l'équilibre de P, Q, L n'a été déterminée jusqu'ici pour aucun des systèmes, énumérés pag. 402.

Des exemples des cas I, IV, V, VI (fig. p. 400 et 401) des points quadruples, formés par l'intersection de trois courbes, qui ont la phase gazeuse commune, n'ont pas encore été étudiés. Un exemple du 1er cas ne m'est pas même connu. Il se présenterait chez les hydrates de gaz, si deux de ces hydrates pourraient coexister au point B dans une dissolution contenant une plus petite quantité de gaz que P. P aurait alors une composition moyenne entre Q et L. Le point B serait la seule température à laquelle P, Q, L

pourraient coexister en présence du gaz; et en même temps le point de transition pour l'équilibre

$$P \rightleftarrows Q + L$$

avec la restriction que P se transforme complètement en $Q + L$ en fournissant de la chaleur, parce que B est le point final de la région de P; tandis qu'au delà de B du système $Q + L$ peut rester soit une quantité de Q, soit de L, en équilibre avec P (et le gaz) le long des courbes III ou I. On aurait également une courbe (p, t) pour l'équilibre $P \rightleftarrows Q + L$ commençant en B comme je l'ai décrit pour les IIième et IIIième cas.

Les cas IV, V, VI se ressemblent à cet égard, que pour tous le liquide est plus riche en gaz que les deux corps solides, de sorte que $p < q < x$ et Q a une composition moyenne entre celles de P et L. L'inspection des figures fait voir que c'est encore ce corps (Q) pour lequel le point B est le point de transition, tandis que du système opposé $(P + L)$ chacun des corps peut exister au-dessous de B en présence de Q. On trouvera multitude d'exemples de ces cas chez les hydrates salins, quoiqu'aucun d'eux n'ait été étudié sous ce point de vue [1]).

Si l'on a un sel hydraté dans sa dissolution saturée, on sait que la solution contient toujours une plus grande quantité d'eau que le sel, et que cette quantité diminue en élevant la température. Si nous employons le terme concentration dans le sens que nous lui avons attribué jusqu'ici, c'est à dire à l'égard de la quantité de l'élément gazeux, la solution est plus concentrée (contient plus d'eau) que le corps solide ($x > c$). Si l'on déterminait les tensions de la vapeur d'eau d'une telle solution en présence du sel, l'on obtiendrait donc une partie de la troisième ou de la deuxième branche de la courbe d'équilibre. A mesure que la température s'élève, x deviendra plus

1) Je me propose d'aborder cette étude.

petit et dans le cas le plus favorable on arrivera au point F où $x = c$, le point de fusion du sel hydraté (p. e. pour $CaCl_2 . 6 H_2O$).

Pour aucun sel n'a été constaté jusqu'ici la possibilité de son existence dans une dissolution contenant moins d'eau ($x < c$) [1]).

Pour la plupart on ne peut même pas arriver jusqu'à F, parce qu'auparavant le sel hydraté se sépare en un sel qui contient une quantité plus petite d'eau et une quantité de la solution qui en contient plus (sulfate et carbonate de soude etc.). Ce point ne sera autre que le point de rencontre de la IIième ou IIIième branche pour l'hydrate plus riche en eau, avec une de ces mêmes branches d'un sel moins hydraté.

On pourra donc s'attendre à ce que l'étude approfondie des hydrates salins, et de leurs prétendus points de fusion, mettra au jour multitude d'exemples des cas IV, V, VI.

Q représentera toujours le sel à la plus grande quantité d'eau p. e. $Na_2SO_4 . 10 H_2O$; P le sel moins hydraté p. e. $Na_2SO_4 . H_2O$; L la dissolution qui contient plus d'eau même que Q, de sorte que $p < q < x$. Q est dans tous les cas le corps à composition moyenne, qui disparaîtra dans le point B en absorbant de la chaleur. Cela est confirmé par l'observation, que ce sont toujours les sels les plus hydratés qui disparaissent à une certaine température en fournissant de la chaleur.

Les figures IV, V, VI (p. 401) démontrent que le sel moins hydraté P peut cependant exister au-dessous de B même en présence de Q, si l'on exclut la dissolution. P et Q subsistent alors seulement en présence de la vapeur d'eau, et la courbe III représente leur équilibre, — c'est la courbe déterminée pour certains sels par M.M. Debray, Wiedemann, Müller-Erzbach.

Dans ce dernier temps M.M. van 't Hoff et van Deventer [2])

---

1) Je suis pourtant d'avis que ce n'est pas impossible.

2) Ce Rec. Tome V p. 255, extrait de: Berl. Ber. XIX, 2142.

FEESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

ont étudié les points de transition dans la formation des sels doubles et dans la double décomposition des sels en présence d'une solution. Quoique ce soient des exemples beaucoup plus compliqués, parce qu'on a dans ces cas des équilibres entre des systèmes formés de trois et plusieurs corps, ils présentent une grande analogie avec les équilibres entre deux hydrates d'un même sel en présence de leur dissolution et de la vapeur d'eau.

Je prends pour exemple la formation de l'astrakanite, suivant l'équation :

$$MgSO_4.7\,H_2O + Na_2SO_4.10\,H_2O = MgNa_2(SO_4)_2.4\,H_2O + 13\,H_2O$$

Cette équation n'est pas entièrement complète, parce que les $13\,H_2O$ sont séparées à l'état de solution. Cette solution contient suivant les données des auteurs (voyez T. V p. 259) toujours sur $1\,Mg\,SO_4$ moins que $1\,Na_2SO_4$; il faut donc que dans la transformation du 1er système dans le second il reste encore un quantité de $Na_2SO_4.\ 10\,H_2O$ solide. Cela étant admis, il n'est pas difficile de représenter l'équilibre complexe par une des figures IV, V, VI de p. 401.

Q est dans ce cas le mélange des sels : $MgSO_4.\ 7\,H_2O$ et $Na_2SO_4.10\,H_2O$, qui contiennent la plus grande quantité d'eau.

P est le mélange de $MgNa_2(SO_4)_2.4\,H_2O$ et $Na_2SO_4.10H_2O$.

Nous avons dans ce cas trois corps : H_2O, $MgSO_4$, Na_2SO_4. La courbe I représente l'équilibre des 4 phases :

$$H_2O \text{ gazeux},\ H_2O \approx \begin{matrix} x\,MgSO_4 \\ y\,Na_2SO_4 \end{matrix},\ MgSO_4.7\,H_2O,\ Na_2SO_4.10\,H_2O.$$

La courbe II représentera l'équilibre des 4 phases :

$$H_2O \text{ gazeux},\ H_2O \approx \begin{matrix} x\,MgSO_4 \\ y\,Na_2SO_4 \end{matrix},\ MgNa_2(SO_4)_2.4\,H_2O,\ Na_2SO_4.10\,H_2O.$$

Il peut exister dans ces deux cas une tension d'équilibre

parcequ'on a une phase de plus que le nombre des corps constituants [1]). Les courbes se rencontrent dans le point B (21°.5); dans lequel il y a 5 phases coexistantes (3 solides, 1 liquide, 1 gazeux [2]).

Il y aura encore une courbe telle que III pour séparer la région des deux sulfates de celle de l'astrakanite. Elle représentera l'équilibre entre les trois corps solides et la vapeur d'eau, et elle indiquera qu'en diminuant la tension au-dessous d'une limite, il y aura formation d'astrakanite. Le point B est donc, comme dans les exemples des hydrates d'un même sel, le point de transition pour Q et pour P + L; mais P et L pourront coexister chacun avec Q à des températures au-dessous de B.

M. van 't Hoff a voulu démontrer l'analogie entre ces transformations chimiques et le phénomène de la fusion, en ce que dans les deux cas il existe une température au-delà de laquelle de deux systèmes en équilibre, l'un est transformé totalement dans l'autre, dans l'un ou dans l'autre sens, suivant qu'on fournit ou qu'on enlève de la chaleur.

Il lui semble [3]) que ces transformations fournissent une catégorie distincte des transformations qu'on avait comparées il y a longtemps à la vaporisation, et dans lesquelles la chaleur provoque un changement partiel.

Les études communiquées dans mes mémoires ont mis en lumière le rapport de ces deux catégories, en démontrant que la première forme d'équilibre n'existe que dans un seul point (p, t) dans lequel se rencontrent deux courbes qui expriment un équilibre de la dernière forme, (chacune pour n + 1 phases) de sorte que dans ce point coexistent n + 2 phases de n corps. Dans ce cas la transformation devient complète en fournissant ou en enlevant de la chaleur,

---

1) Ce ne serait point le cas, s'il n'existait en présence de l'astrakanite encore une qnantité du sel de Glauber.

2) Les auteurs ont observé que dans ce point les inclinaisons des courbes I et II sont différentes, mais des valeurs pour p ne sont pas connues.

3) Berl. Ber. XIX. 2143.

parce que le progrès de la transformation n'influence pas sur la pression. Cependant la vaporisation et les transformations analogues deviennent également totales à une température quelconque, si l'on maintient la pression constante en fournissant ou en enlevant de la chaleur. La seule différence qui reste, consiste donc dans le fait, que dans ces points de transition la pression reste constante d'elle même, parce que ni p ni t ne peuvent varier, aussi longtemps que les $n + 2$ phases sont présentes.

Aussitôt que l'on supprime la phase $n + 2^{\text{ième}}$ (qui était dans tous les cas étudiés le gaz) l'équilibre redevient de la deuxième espèce, c'est-à-dire que la chaleur provoque de nouveau une transformation partielle. On peut donc conclure que pour la transformation des deux sulfates dans l'astrakanite et une solution, il existera encore une courbe (p, t) pour l'équilibre entre ces trois corps solides et le liquide, laquelle courbe commencera dans le point B.

RÉSUMÉ.

Les principaux résultats des mémoires précédents peuvent être résumés de la manière suivante:

1°. Une formule générale a été déduite pour l'équilibre de deux corps dans les trois phases coexistantes, solide, liquide et gazeuse. Cette formule donne les relations entre la température, la pression, et la concentration du liquide coexistant. Elle conduit à cette conclusion, que la courbe (p, t) qui exprime l'équilibre, présente deux points remarquables, qui la divisent en trois branches différentes, à savoir: 1°. le point dans lequel le liquide coexistant atteint une composition égale à celle du corps solide, et qui sépare la Iière branche de la IIième; 2°. le point dans lequel la chaleur de transformation du corps solide devient égale à zéro, qui sépare la IIième branche de la IIIième. Le premier point représente la température la plus élevée que le corps solide puisse atteindre en présence du liquide et du gaz. Au-dessous d'elle il existe pour chaque température deux concentrations du liquide, qui peuvent coexister avec le corps solide. Le second point représente la pression la plus haute, sous laquelle le système puisse exister.

2°. L'application de la théorie au cas de l'hydrate $HBr.2H_2O$, pour lequel la chaleur de transformation a été déterminée, a fait voir — qu'une partie de la courbe (p, t) trouvée antérieurement pour l'équilibre de ce corps en présence du liquide et du gaz, s'accorde (même numériquement) avec les formules énoncées.

3⁰, Une autre partie de cette courbe ne s'accorde pas avec la théorie. Elle a fait prévoir que cette partie appartenait à un corps plus riche en HBr. Des expériences nouvelles ont vérifié ces considérations, en conduisant à la découverte de l'hydrate $HBr.H_2O$, dont l'équilibre s'accorde également avec la théorie.

4⁰. La théorie est appliquée ensuite aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 et aux combinaisons de AzH_4Br avec 1 AzH_3 et 3 AzH_3. Elle fait voir, que pour tous ces corps la première branche de la courbe (p, t) est connue, tandis que la combinaison $AzH_4Br.AzH_3$ est la première, pour laquelle aussi une partie de la troisième branche a été trouvée.

5⁰. La théorie s'applique également à l'équilibre de la glace dans les solutions des gaz. Les formules, trouvées pour les hydrates de gaz, s'appliquent aussi à la glace, en la comparant à un hydrate dans lequel la quantité de $H_2O = \infty$. La courbe d'équilibre (p, t) fait partie de la deuxième ou de la troisième branche.

6⁰. Une partie de la courbe (p, t) pour l'équilibre de deux corps dans les trois phases solide, liquide et gazeuse, n'est d'ordinaire réalisable, à cause de l'entrée d'un changement d'état dans une de ces phases, qui implique la formation d'un nouvcau système de trois phases. Ce changement peut être provoqué: soit par la liquéfaction de l'élément gazeux, soit par la solidification du liquide, occasionnée par la formation d'une autre combinaison solide, ou par l'apparition de l'un des corps du système dans l'état solide (p. e. la glace dans le cas des hydrates). J'ai démontré que ces deux derniers cas sont entièrement comparables, parce que les mêmes formules sont valables lorsque le corps solide est un des corps constituants du système, et lorsqu'il est une combinaison chimique. La seule restriction à faire est, que dans le cas d'un corps solide non combiné, la courbe d'équilibre de ce corps en présence du gaz et de sa solution ne représente qu'une des branches, qui se rencontrent dans le point de fusion.

7°. L'apparation du gaz liquéfié n'a été observée jusqu'ici que sur la première branche de la courbe (p. t) d'équilibre, au moment que celle-ci est coupée par la courbe des tensions du gaz liquéfié (SO_2, Cl_2, Br_2, HCl, HBr).

8°. L'apparition d'une nouvelle combinaison solide, ou bien de l'un des corps du système à l'état solide, n'a également été observée que sur la première branche du composé renfermant la plus grande quantité de gaz. Elle a lieu lorsque cette courbe est coupée par une des branches de la courbe d'équilibre du nouveau corps solide. Dans les exemples examinés c'était tantôt la deuxième, tantôt la troisième branche. D'autres cas d'intersections ont été prévus, dont quelques uns seront rencontrés dans l'étude des sels hydratés.

9°. Les intersections, mentionnées dans (7) et (8), donnent lieu à la formation d'un nouveau système de phases coexistantes: soit, un corps solide et deux liquides hétérogènes (p. e. $SO_2 . 7 H_2O$. $SO_2 \approx x H_2O$, $H_2O \approx y SO_2$), ou bien deux corps solides et un gaz (p. e. $HBr . 2 H_2O$, $HBr . H_2O$, HBr gazeux). La théorie s'applique également à ces deux formes d'équilibre et fournit une nouvelle courbe (p. t) qui commence au point d'intersection, que nous avons nommé „point quadruple", parce que c'est le seul point dans lequel quatre phases des deux corps peuvent coexister.

La théorie embrasse donc tous les équilibres possibles entre les différents corps qui peuvent se former d'un système de deux matières.

Laboratoire de Chimie inorganique.

Leide, 31 Déc. 1886.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétate amylique. Vitesse de saponification sous l'influence de la soude et de la baryte. L. Th. Reicher. p. 52—53.

Acétate éthylique. Vitesse de saponification sous l'influence de la soude et de la baryte. L. Th. Reicher. p. 52—53.

——————— Influence de la température sur la saponification. *id.* p. 53—55.

Acétate méthylique. Vitesse de saponification sous l'influence de la soude et de la baryte. L. Th. Reicher. p. 52—53.

Acide allylmalonique. P. van Romburgh. p. 329.

Acide azotique. Action sur le cymène. A. F. Holleman. p. 184—186.

——————— Action sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 274—280. (Avant-propos. p. 274—276. Ethylsulfonméthylamide. p. 277. Ethylsulfondiméthylamide. p. 277. Ethylsulfonéthylamide. p. 277. Ethylsulfondiéthylamide. p. 278. Ethylsulfonméthylnitramide. p. 279. Ethylsulfonéthylnitramide. p. 280.

——————— Action sur les acides bibasiques. (Suite). A. P. N. Franchimont. p. 281—289.

Acide bromhydrique. Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $HBr\,2\,H_2O$. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 323—334. (§ 1. Chaleurs spécifiques des dissolutions de l'acide bromhydrique. p. 323—337. § 2. Chaleur de fusion et de transformation de l'hydrate $HBr\,2\,H_2O$. p. 327—334.

——————— Sur l'hydrate $HBr\,2\,H_2O$. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 351—362. (Troisième Mémoire. § 1. Equilibre de l'hydrate en présence du gaz et de sa dissolution. p. 351—357. § 2. Equilibre de l'hydrate en présence de la solution seule. p. 358—362).

——————— Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique

HBr . H_2O. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 363—379. (§ 1. Recherche de l'hydrate. p. 363—367. § 2. Composition de l'hydrate. p. 367—370. § 3. Limites de l'existence de HBr . H_2O. p. 371—375. § 4. Application de la théorie aux courbes CB, BL, LX. p. 375—379).

Acide bromhydrique pur. J. D. van der Plaats. p. 48—50.

Acide cinnamique. Présence de l'acide cinnamique dans la famille des Ericacées. J. F. Eykman. p. 297—298.

Acide cyanurique normal. Etude sur les propriétés de l'acide cyanurique normal et de ses dérivés par E. Mulder. p. 98—108. (Préparation I. p. 99. Préparation II. p. 100. Préparation III. p. 101. Préparation IV. p. 102. Autres méthodes de dosage. p. 104. Lessive de soude. p. 104. Saponification du produit brut par la potasse dans l'alcool à la température ordinaire. p. 105. Saponification du produit brut par une solution aqueuse de soude. p. 106. Cyanurate normal d'éthyle et acide chlorhydrique. p. 106. Acide diéthylcyanurique avec l'acide chlorhydrique. p. 107. Cyanurate normal d'éthyle et iodure d'éthyle. p. 108. Monamidocyanurate d'éthyle. p. 108. Conclusions. p. 108).

Acide diéthylcyanurique. Action de l'acide chlorhydrique. E. Mulder. p. 107.

Acide diéthylmalonique. P. van Romburgh. p. 239.

Acide diméthylmalonique. P. van Romburgh. p. 238,

Acide isopropylmalonique. P. van Romburgh. p. 238—239.

Acide méthylisopropylacétique. Sur l'acide méthylisopropylacétique préparé avec l'éther méthylisopropylacétylacétique et avec l'acide méthylisopropylmalonique par P. van Romburgh. p. 228—239.

Acide méthylisopropylmalonique. P. van Romburgh. p. 236-239.

Acide shikimique. Présence dans l'Illicium anisatum et religiosum. Propriétés. J. F. Eykman. p. 299—304.

Acide sulfo-isoquinoléique. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 308.

Alcool hexylique. Sur l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille Romaine. P. van Romburgh. p. 219—227.

Alizarine. Emploi d'alizarine dans la recherche microchimique de l'aluminium. Th. H. Behrens. p. 16.

Alluviales (Couches) Sur les couches alluviales récentes dans l'IJ et le Zuiderzée et sur la formation des terres pyritiques et acides dans les alluvions des Pays-Bas. J. M. van Bemmelen. p. 199—211.

Amines de la série grasse. Sur l'action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse. P. van Romburgh. p. 246—251.

Ammoniaque. Combinaisons avec le bromure d'ammonium. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 387—392.

Ammonique (Racémate sodico-). Voyez: Racémate.

Ammonium. Voyez: Bromure d'ammonium.

Analyse. Analyse microchimique des minéraux. Th. H. Behrens. p. 1—32. (Introduction. p. 1. § 1. Préparation de la matière minérale à examiner. p. 2. § 2. Dissolution et attaque des minéraux. p. 3. § 3. Recherche du calcium. p. 6. § 4. Recherche du potassium. p. 7. § 5. Recherche du sodium. p. 9. § 6. Recherche du lithium. p. 12. § 7. Recherche du baryum et du strontium. p. 13. § 8. Recherche du magnésium. p. 14. § 9. Recherche de l'aluminium. p. 15. § 10. Recherche du fer et du manganèse. p. 17. § 11. Recherche des métalloïdes. p. 17. § 12. Recherche du soufre. p. 18. § 13. Recherche du phosphore et de l'arsenic. p. 18. § 14. Recherche du chlore. p. 19. § 15. Recherche du fluor. p. 22. p. 16. Recherche du silicium et du bore. p. 24. § 17. Recherche de l'eau. p. 26. § 18. Analyses de contrôle. p. 27).

Andromédotoxine. Recherches sur l'andromédotoxine. H. G. de Zaayer. p. 313—322. (Avant-propos p. 313—316. Propriétés physiques. p. 316—317. Propriétés chimiques. p. 316—321. Propriétés toxiques. p. 331—322.

Argent. Sur la présence de l'oxygène dans l'argent. J. D. van der Plaats. p. 212—214.

Astrakanite. Température de formation. J. H. van 't Hoff et Ch. M. van Deventer. p. 256—360.

Azotate de diéthylamine. Effet de la chaleur. P. van Romburgh. p. 249—250.

Azotate de diméthylamine. Effet de la chaleur. P. van Romburgh. p. 247—248.

Azotate de tétréthylammonium. Effet de la chaleur. P. van Romburgh. p. 251.

Azotate d'éthylamine. Effet de la chaleur. P. van Romburgh. p. 251.

Azotate de triméthylamine. Effet de la chaleur. P. van Romburgh. p. 251.

Azotate plombique. Emploi dans la recherche microchimique du chlore. Th. H. Behrens. p. 19—20.

Azotates des amines de la série grasse. Influence de la chaleur. P. van Romburgh. p. 246—251.

B.

Benzylamine. Sur la préparation de la benzylamine et de la phényléthylamine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 252—254.

Brome. Remarques sur le brome et l'acide bromhydrique. J. D. van der Plaats. p. 34—50. (Point de congélation, point de fusion et point d'ébullition de cet halogène. Préparation du brome pur. p. 34—48. Acide bromhydrique pur. p. 48—50.

Bromure d'ammonium. Sur les combinaisons du bromure d'ammo-

nium avec l'ammoniaque. H. W. Bakhuis Roozeboom. Second mémoire. p. 387—392.

Bromure de cyanogène. Action sur l'alcool. E. Mulder. p. 65—84. Voyez: Cyanogène.

——————————— Sur une méthode nouvelle de polymériser le bromure de cyanogène et sur la structure de quelques combinaisons cyanuriques. E. Mulder. p. 84—98. Voyez: Cyanogène.

C.

Camomille Romaine (Essence de). Alcool hexylique contenu dans l'essence de camomille romaine. P. van Romburgh. p. 219—227.

Céreux (Sulfate). Emploi dans la recherche microchimique de la soude. Th. H. Behrens. p. 9.

Césique. Emploi du chlorure césique dans la recherche microchimique de l'aluminium. Th. H. Behrens. p. 15—17.

Chlorochromate potassique. Sur la décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassique sous l'influence de la chaleur. A. C. Oudemans. p. 111—117.

Chlorure césique. Emploi dans la recherche microchimique de l'aluminium. Th. H. Behrens. p. 15—17.

Chlorure potassique. Emploi dans la recherche microchimique du silicium et du bore. Th. H. Behrens. p. 24—26.

Chlorure sodique. Emploi dans la recherche microchimique du fluor, du silicium et du bore. Th. H. Behrens. p. 22—25.

Chromates de mercure ammoniacaux. C. Hensgen. p. 187—188.

Ciments. Voyez: Pétrification.

Cinchonidine. Sur un dosage exact de la quinine et de la cinchonidine dans le sulfate de quinine commercial. J. E. de Vrij. p. 263—264.

Cyanogène (Bromure de). Le bromure de cyanogène avec l'alcool éthylique. E. Mulder. p. 65—84. (*Première partie.* Le bromure de cyanogène avec l'alcool pur. p. 66—70. Le bromure de cyanogène avec l'alcool absolu ordinaire. p. 70—76. Le chlorure de cyanogène avec l'alcool: p. 76—77. Partie théorique des réactions préliminaires. p. 77—80. Sur les combinaisons B et C. p. 80—82. Conclusions. p. 82—83.

——————————— Sur une méthode nouvelle de polymériser le bromure de cyanogène et sur la structure de quelques combinaisons cyanuriques par E Mulder. p. 84—98. (Méthode nouvelle. p. 86. Iodure de cyanogène. p. 89. Quelques considérations théoriques. p. 89—94. Appendice. p. 90—96. Récapitulation. p. 97—98).

Cyanurate normal d'éthyle. Action de l'iodure d'éthyle. E. Mulder. p. 108.

Cyanuriques (Combinaisons). Sur la structure de quelques combinaisons cyanuriques. E. Mulder. p. 84—98.

D.

Diéthylamine (Azotate de). Décomposition par la chaleur. P. van Romburgh. p. 249—251.

Diéthylnitrosamine. Formation par la distillation de l'azotate de diéthylamine. P. van Romburgh. p. 249—250.

Diméthylamine (Azotate de). Décomposition par la chaleur. P. van Romburgh. p. 247.

Diméthylnitrosamine. Formation par la distillation de l'azotate de diméthylamine. P. van Romburgh. p. 247—249.

E.

Eau du puits Zemzem à la Mecque. P. van Romburgh p. 265—273.

Enkianthus japonicus. Présence de l'acide cinnamique dans cette plante. J. F. Eykman. p. 297—298.

Équilibre. Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états solide, liquide et gazeux, d'après M. v. d. Waals. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 335—350. (§ 1. Equation de la courbe (p, t) de l'équilibre pour un système de deux corps dans trois états. p. 336—340. § 2. Equation pour la variation de concentration de la solution coexistant avec un corps solide et un gaz. p. 341—345. § 3. Construction de la courbe de l'équilibre. p. 346—350).

——— Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 393—413.

Éther méthylisopropylacétylacétique. Acide méthylisopropylacétique qui en dérive. P. van Romburgh. p. 228.

Éther méthylisopropylmalonique. Acide méthylisopropylacétique qui en dérive. P. van Romburgh p. 228—229.

Éthylamides de l'acide éthylsulfonique. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 274—280.

Éthylamine (Azotate d'). Décomposition par la chaleur. P. van Romburgh. p. 251).

Éthylisoquinoléylammonium (Iodure d'). S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 307.

Éthylsulfondiéthylamide. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 278.

Éthylsulfondiméthylamide. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 277.

Éthylsulfonéthylamide. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 277.

Éthylsulfonéthylnitramide A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 280.

Éthylsulfonique (Acide) Action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 274—280.

Éthylsulfonméthylamide. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 277.

Éthylsulfonméthylnitramido. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 279.

F.

Fluochromate potassique. Décomposition sous l'influence de la chaleur. A. C. Oudemans Jr. p. 116—117.

Formule. Application de la formule de M. van der Waals aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 et à la glace. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 380—386.

Forsythia suspensa. Principes actifs. J. F. Eykman p. 135—139.

Fugu. Voyez: Tétrodon.

G.

Glace. Application de la formule de M. van der Waals. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 380—386.

H.

Hémialbumose. Contribution à la connaissance de l'hémialbumose. H. J. Hamburger. p. 217—218.

Hexylique (Alcool). Sur l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine. P. van Romburgh. p. 219—227.

Hydrastine. Sur l'hydrastine. J. F. Eykman. p. 290—296.

Hydrate de l'acide sulfureux. Application de la formule de M. van der Waals. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 380—386.

——— **du brome.** Application de la formule de M. van der Waals. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 380—386.

——— **du chlore.** Application de la formule de M. van der Waals. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 380—386.

I.

Illicium anisatum. Présence de l'acide shikimique dans les fruits de cette plante. J. F. Eykman. p. 299.

Illicium religiosum. Sur l'illicium religiosum. J. F. Eykman. p. 299—304. (Présence de l'acide shikimique dans cette plante).

Isodinitrodiméthylaniline. Sur l'isodinitrodiméthylaniline. P. van Romburgh. p. 240—245.

Isoquinoléine. Sur quelques derivés de l'isoquinoléine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 305—312.

Isovalérate éthylique. Vitesse de saponification sous l'influence de la soude et de la baryte. L. Th. Reicher. p. 53.

L.

Loi des nombres de densité. Application à un cas de la thermochimie. J. A. Groshans. p. 119—120.

M.

Mercure. Sur le poids et la tension de la vapeur de mercure, saturée à la température ambiante. J. D. van der Plaats p. 149—184. (I. Histoire. p. 149—167. II. Nouvelles expériences p. 167—181. Note additionnelle. p. 183).

Mercure (Chromates de). Les chromates de mercure ammoniacaux. C. Hensgen. p. 187—198. (I. Introduction. p. 187—188. II. Expériences de M. Hirzel. p. 188—189. III. Action de l'oxyde mercurique sur le dichromate d'ammonium. p. 189—193. IV. Action à chaud de la potasse caustique dissoute sur la substance obtenue. p. 194—195. V. Action de l'ammoniaque sur les cristaux. p. 195—196. VI. Produit du traitement de chromate mercurique avec une solution du chromate d'ammonium. p. 196—198.

Mercure fulminant. Sur la préparation du mercure fulminant. C. A. Lobry de Bruyn. p. 184.

Méthylamides de l'acide éthylsulfonique. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont et E. A. Klobbie. p. 274—280.

Méthylisopropylacétamide. P. van Romburgh. p. 232—233.

Méthylisopropylacétone. P. van Romburgh. p. 233.

Méthylisoquinoléylammonium (Iodure de). S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 307.

Monoamidocyanurate d'éthyle. E. Mulder. p. 108.

N.

Nitrosodiéthyline. P. van Romburgh. p. 250. Voyez: Diéthylnitrosamine.

Nombres de densité. Sur l'application de la loi des nombres de densité à un cas de la thermochimie J. A. Groshans. p. 119—120.

O.

Oléacées. Sur quelques Oléacées japonaises. J. F. Eykman. p. 127—140. (I. Olea fragrans. Thunb. p. 128—135. II. Forsythia suspensa. Vahl. p. 135—139).

Oleafragrans. Principes actifs. J. F. Eykman. p. 128—135.

Oxygène dans l'argent. J. D. van der Plaats. p. 212—214.

P.

Pétrification. Sur la pétrification des ciments. L. C. Levoir. p. 59—65.

Phényléthylamine Sur la préparation de la benzylamine et de la phényléthylamine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 252—254.

Philyrine, partie intégrante de Olea fragrans et Forsythia suspensa. J. F. Eykman. p. 137—139.

Plombique (Azotate). Emploi dans la recherche microchimique du chlore. Th. H. Behrens. p. 19—20

Poids. Sur la méthode la plus rationnelle dans la répartition des poids. J. D. van der Plaats. p. 215—217.

Poids atomiques. Essai de calcul des poids atomiques de M. Stas. J. D. van der Plaats. p. 123—126.

Point d'ébullition. Sur une formule servant à calculer le point d'ébullition d'un composé chimique. J. A. Groshans. p. 118—119.

——————— Sur un rapport simple entre le point d'ébullition absolu T de quelques substances et leur volume moléculaire à l'état liquide. J. A. Groshans. p. 120—122.

Point de transition. Sur la température de transition dans les décompositions chimiques. J. H. van 't Hoff et Ch. M. van Deventer. p. 255—262. (I. Température de transition dans la formation des sels doubles. A. Température de formation de l'astrakanite. p. 256—260. B. Point de transition dans la formation du racémate sodico-ammonique. p. 260—261. C. Point de transition dans la formation de l'acétate cupri-calcique. p. 261—262. II. Le point de transition dans la double décomposition. p. 262).

Points quadruples. Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 393—413.

Potassique (Chlorochromate). Décomposition sous l'influence de la chaleur. A. C. Oudemans Jr. p. 111—116.

——————— **(Chlorure).** Emploi dans la recherche microchimique du silicium et du bore. Th. H. Behrens. p. 24—26.

——————— **(Fluochromate).** Décomposition sous l'influence de la chaleur. A. C. Oudemans Jr. p. 111—117.

Q.

Quinine. Sur un dosage exact de la quinine et de la cinchonidine dans le sulfate de quinine commercial. J. E. de Vrij. p. 263—264.

R.

Racémate sodico-ammonique. Température de formation. J. H. van 't Hoff et Ch. M. van Deventer. p. 260—261.

S.

Saponification. Sur la vitesse de saponification. L. Th. Reicher. p. 51—58. (I. Relation entre les vitesses de saponification observées dans l'action de la soude et de la baryte sur le même éther composé. p. 51—53. II. Influence de la température sur la vitesse de saponification. p. 53—55. Conclusion. p. 55—58).

Sodique (Chlorure). Emploi du chlorure sodique dans la recherche microchimique du fluor, du silicium et du bore. Th. H. Behrens. p. 23—26.

Sulfate céreux. Emploi dans la recherche microchimique du sodium. Th. H. Behrens. p. 9.

——— **thalleux.** Emploi dans la recherche microchimique des halogènes. Th. H. Behrens. p. 20—22

T.

Température de transition. Voyez: Point de transition.

Terres pyritiques. Formation dans les Pays-Bas. J. M. van Bemmelen. p. 206—211.

Tétrahydroisoquinoléine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 310.

Tétréthylammonium (Azotate de). Décomposition par la chaleur. P. van Romburgh. p. 251.

Tétrodon. Examen provisoire du poison des Tétrodons (en Japonais: Fugu) J. F. Eykman. p. 140—149.

Thalleux (Sulfate). Emploi dans la recherche microchimique des halogènes. Th. H. Behrens. p. 20—22.

Transition (Température de). Sur la température de transition dans les décompositions chimiques. J. H. van 't Hoff et Ch. M. van Deventer. p. 255—262.

Triéthylamine (Azotate de). Décomposition par la chaleur. P. van Romburgh. p. 251.
Trinitroéthane. A. P. N. Franchimont. p. 283—284.

V.

Vitesse de saponification. Voyez: Saponification.

IJ.

l'IJ. Voyez: Alluviales.

Z.

Zemzem. L'eau du puits Zemzem à la Mecque. P. van Romburgh. p. 265—273.
Zuiderzee. Voyez: Alluviales.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

B.

Pages.

BEHRENS (TH. H.), Méthode nouvelle d'analyse microchimique des minéraux 1

BEMMELEN (J. M. VAN), Sur les couches alluviales récentes dans l'Y et le Zuiderzée et sur la formation des terres pyritiques et acides dans les alluvions des Pays-Bas. . . 199

BRUYN (C. A. LOBRY DE), Sur la préparation du mercure fulminant . . . . . , 184

D.

DEVENTER (CHR. M. VAN), Voyez J. H. VAN 'T HOFF et CHR. M. VAN DEVENTER.

DORP (W. A. VAN), Voyez S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

E.

EYKMAN (J. F.), Sur quelques Oléacées japonaises 127

—— Examen provisoire du poison des Tétrodons (Jap. Fugu). 140

—— Sur l'hydrastine 290

—— Présence de l'acide cinnamique dans la famille des Ericacées 297

—— Sur l'Illicium religiosum 299

F.

Pages.

FRANCHIMONT (A. P. N.), L'action de l'acide azotique sur les acides bibasiques (Suite) 281
—— et KLOBBIE (E. A.), L'action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique. . . . 274

G.

GROSHANS (J. A.), Sur une formule servant à calculer le point d'ébullition d'un composé chimique. 118
—— Sur l'application de la loi des nombres de densité à un cas de la thermochimie. 119
—— Sur un rapport simple entre le point d'ébullition absolu T de quelques substances et leur volume moléculaire à l'état liquide 120

H.

HAMBURGER (H. J.), Contribution à la connaissance de l'hémi-albumose. 217
HENSGEN (C.), Les chromates de mercure ammoniacaux. . . 187
HOFF (J. H. VAN 'T) et DEVENTER CH. M. VAN), Sur la température de transition dans les décompositions chimiques . . 255
HOLLEMAN (A. F.), Sur le produit solide de l'action de l'acide azotique sur le cymène. 184
HOOGEWERFF (S.) et VAN DORP (W. A.), Sur la préparation de la benzylamine et de la phényléthylamine 252
—— Sur quelques dérivés de l'isoquinoléine 305

K.

KLOBBIE (E. A.), Voyez FRANCHIMONT (A. P. N.) et KLOBBIE (E. A.)

L.

LEVOIR (L. C.), La pétrification des ciments 59

M.

MULDER (E.), Le bromure de cyanogène avec l'alcool éthylique. 65
—— Une méthode nouvelle de polymériser le bromure de cyanogène et sur la structure de quelques combinaisons cyanuriques. 84

Pages.

MULDER (E.), Etude sur les propriétés de l'acide cyanique normal et de ses dérivés (Suite) 99

O.

OUDEMANS JR. (A. C.), Sur la décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassiques sous l'influence de la chaleur. 111

P.

PLAATS (J. D. VAN DER), Remarques sur le brome et l'acide bromhydrique 34
—— Essai de calcul des poids atomiques de M. STAS. . . 123
—— Sur le poids et la tension de la vapeur de mercure, saturée à la température ambiante. 149
—— Sur la présence de l'oxygène dans l'argent 212
—— Sur la méthode la plus rationelle dans la répartition des poids 215

R.

REICHER (L. FH.), Sur la vitesse de la saponification . . . 51
ROMBURGH (P. VAN) Sur l'alcool hexylique dextrogyre de l'essence de Camomille romaine. 219
—— Sur l'acide méthylisopropylacétique 228
—— Sur l'isodinitrodiméthylaniline 240
—— L'action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse 246
—— L'eau du puits Zemzem à la Mecque 265
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS), Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydriquo et de l'hydrate $HBr.2H_2O$. . . 323
—— Sur les conditions d'équilibre de deux corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux, d'après M. V. D. WAALS. 335
—— Sur l'hydrate $HBr.2H_2O$. 351
—— Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $HBr.H_2O$. 363
—— Application de la formule de M. V. D. WAALS aux hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2 et à la glace 380
—— Sur les combinaisons du bromure d'ammonium avec l'ammoniaque 387
—— Sur les points quadruples dans l'équilibre d'un système formé de deux corps 393

V.

Pages.

VRIJ (J. E. DE), Sur un dosage exact de la quinine et de la cinchonidine dans le sulfate de quinine commercial . . . 263

Z.

ZAALJER (H. G. DE) Recherches sur l'andromédotoxine . . . 313

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

154541

RETURN TO **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
4	5	6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES

C035588112

QL
1
R3
V.5

JUL 19 1991